

Aufbau, Eigenschaften und Anwendungen einer Penning-Ionenquelle für die Massenspektrometrie

Inauguraldissertation

der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern

vorgelegt von

Martin Kohler

von Seewen (SO)

Leiter der Arbeit: Prof. Dr. U. P. Schlunegger
Institut für organische Chemie der Universität Bern

Von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät angenommen.

Bern, den 9. Dezember 1993

Der Dekan

Prof. Dr. Tjerk Peters

Original document saved on the web server of the
University Library of Bern

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0
International License:

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



meinen Eltern

*“Der Beginn aller Wissenschaften
ist das Erstaunen,
dass die Dinge sind, wie sie sind.”*

Aristoteles

Herrn
Prof. Dr. Urs P. Schlunegger

danke ich herzlich
für seine
freundliche Unterstützung.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 20-31178.91) und vom Kanton Bern finanziell unterstützt.

1. Einleitung	11
1.1. Problemstellung	11
1.2. Massenspektrometrie.....	11
1.3. Allgemeines	12
1.3.1. Prinzip der Massenspektrometrie	12
1.3.2. Erzeugung von Ionen	12
1.3.3. Analysatoren	18
1.3.4. Detektoren	22
1.3.5. Abbremsen von Ionen	24
1.3.6. Ionenspeicher	25
1.3.7. Grundlagen zur Ionenoptik und Vakuumtechnik	28
1.3.8. MS/MS-Experimente	32
1.4. Die Penning-Ionenquelle	34
1.4.1. Idee	34
1.4.2. Grundlagen	34
1.4.3. Realisierung	35
1.4.4. Die Penning-Zelle.....	37
1.4.5. Physikalische Grundlagen	39
1.4.6. Eigenschaften der Penning-Ionenquelle	44
2. Experimenteller Teil	45
2.1. Die Penning-Ionenquelle	45
2.1.1. Allgemeines	45
2.1.2. Aufbau der Penning-Ionenquelle	45
2.1.3. Aufbau des Analysators	50
2.1.4. Durchführung der Messungen	57
2.2. Das CH5-DF-Massenspektrometer	59
2.2.1. Aufbau des CH5-DF-Massenspektrometers	59
2.2.2. Durchführung der Messungen	60
2.2.3. Der "off-axis"-Detektor.....	63

2.3. Das Quadrupol-Quistor-Quadrupol-Massenspektrometer	64
2.3.1. Aufbau	64
2.3.2. Durchführung der Messungen	66
3. Resultate und Diskussion	67
3.1. Penning-Ionenquelle	67
3.1.1. Physikalische Eigenschaften	67
3.1.2. Anwendung und Eigenschaften	78
3.2. CH5-DF-Massenspektrometer	101
3.2.1. Wechselwirkung von Ionen mit einem Plasma	101
3.2.2. MIKE-Spektren	103
3.2.3. Der "off-axis"-Detektor	106
3.3. Quadrupol-Quistor-Quadrupol-Massenspektrometer	109
3.3.1. Idee	109
3.3.2. Bildung von Ar ⁺ -Ionen im Quistor	109
3.3.3. Ionen-Ionen Reaktionen im Quistor	110
3.3.4. Einschuss von Ionen mit verschiedenen Energien	113
4. Anhang	115
4.1. Zusammenfassung	115
4.2. Publikationen	116
4.3. Liste der verwendeten Substanzen	138
4.4. Literaturverzeichnis	139
4.5. Dank	143
4.6. Index	145
4.7. Lebenslauf	149

1. Einleitung

1.1. Problemstellung

Ziel dieser Arbeit war der Entwurf und Bau eines kompakten Systems, mit dem ein Plasma direkt im Analysatorraum eines Massenspektrometers erzeugt werden kann. Die Eigenschaften dieses Systems als Ionenquelle sowie die Wechselwirkungen des Plasmas mit injizierten Ionen wurden untersucht.

1.2. Massenspektrometrie

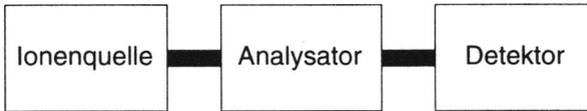
Die Massenspektrometrie wird in vielen Bereichen von Wissenschaft und Technik erfolgreich zur Lösung von analytischen Problemen und zur Gewinnung neuer Erkenntnisse eingesetzt. Gegenüber den meisten anderen analytischen Methoden ermöglicht die Massenspektrometrie durch ihre hohe Empfindlichkeit die Analyse kleinster Substanzmengen. In der organischen Chemie ist die Massenspektrometrie ein unentbehrliches Werkzeug zum Nachweis und zur Strukturaufklärung von Verbindungen. Massenspektrometrische Methoden eignen sich zur Untersuchung anorganischer Materialien wie Legierungen genauso wie zur Analyse von Biopolymeren wie Proteinen, Kohlenhydraten und Nukleinsäuren. Die Messung von Isotopenverhältnissen zur Altersbestimmung in der Archäologie und der Geologie gehört ebenso zu den Anwendungsgebieten der Massenspektrometrie wie die Dopingkontrolle an sportlichen Wettkämpfen oder die Rückstandsanalytik von Lebensmitteln. Mit eigens dafür entwickelten Massenspektrometern lässt sich die Zusammensetzung der Atmosphäre bestimmen; selbst Kometenschweife sind, jedenfalls was ihre Zusammensetzung betrifft, durch den Einsatz von massenspektrometrischen Methoden heute kein Geheimnis mehr.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einem der grundlegenden Aspekte der Massenspektrometrie, mit der Erzeugung von Ionen. Ein auf dem Prinzip der Penning-Zelle beruhendes System zur Erzeugung und Untersuchung eines Plasmas bei tiefem Druck wurde entworfen und gebaut (Penning-Zelle). Die Penning-Zelle weist interessante Eigenschaften als Ionenquelle für die Massenspektrometrie auf. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren, welche nur bei Atmosphärendruck eingesetzt werden können, ermöglicht die Penning-Ionenquelle die Zerlegung von organischen Molekülen in Fragmente aus einzelnen oder einigen wenigen Atomen direkt im Analysatorraum eines Massenspektrometers bei einem Druck von etwa 10^{-5} mbar.

1.3. Allgemeines

1.3.1. Prinzip der Massenspektrometrie

Ein Massenspektrometer besteht aus drei Einheiten: einer Ionenquelle, einem Analysator und einem Detektor (*Figur 1.1*). Die Probe wird in der Ionenquelle ionisiert, d.h. in positiv oder negativ geladene Ionen umgewandelt und in einem elektrischen Feld beschleunigt. Im Analysator werden die Ionen nach ihrer Masse (oder anderen spezifischen Eigenschaften) aufgetrennt und im Detektor registriert. Ionenquelle, Detektor und insbesondere der Analysator können, je nach Einsatzbereich des Massenspektrometers, auf verschiedenste Weise realisiert und miteinander kombiniert werden. Aus diesem Grund existiert eine grosse Zahl verschiedener Typen von Massenspektrometern.



Figur 1.1 Prinzipieller Aufbau eines Massenspektrometers.

Im folgenden Abschnitt werden die Bausteine eines Massenspektrometers vorgestellt. Dabei wird besonders auf die in dieser Arbeit eingesetzten Elemente eingegangen.

1.3.2. Erzeugung von Ionen

Der erste Schritt zur Messung eines Massenspektrums besteht darin, die Probe zu ionisieren. Eine grosse Zahl verschiedener Methoden zur Erzeugung von Ionen wurde entwickelt, um die Vielfalt der analytischen Anforderungen an die Massenspektrometrie abzudecken. Die Ionenquelle ist in der Regel spezifisch auf eine oder zwei Ionisationsmethoden ausgelegt. Die verschiedenen Techniken lassen sich in harte und weiche Ionisationsmethoden einteilen, als Kriterium dient der Grad der Fragmentierung des Moleküls nach der Ionisierung.

Ionisationstechniken

Harte Ionisationsmethoden

Harte Ionisation liegt dann vor, wenn ein Molekül bei der Ionisierung so viel Energie aufnimmt, dass massive Fragmentierung, d.h. Zerfall in einzelne Bruchstücke eintritt. Das Molekülion selbst ist bei harter Ionisation im Massenspektrum meist nur schwach oder überhaupt nicht zu sehen, Aussagen über die Masse des Moleküls sind deshalb oft nur bedingt machbar. Im Gegenzug erhält man aber

durch die für jede Verbindung typische, reproduzierbare Art der Fragmentierung einen "Fingerabdruck" des Moleküls und durch Analyse der entstandenen Fragmente Informationen über dessen Zusammensetzung und Struktur. Harte Ionisationsmethoden eignen sich besonders für elementare Proben und einfache organische Substanzen mit verhältnismässig kleinem Molekulargewicht. Die wichtigsten harten Ionisationsmethoden werden im folgenden kurz vorgestellt.

Electron Impact Ionization [1]

Elektronenstoss-Ionisation ("electron impact ionization", EI-Ionisation) ist eine der Standardmethoden der organischen Massenspektrometrie. Die Probe wird in der Ionenquelle verdampft und mit einem Elektronenstrahl beschossen. Bei einer Elektronenenergie von 10 bis 20 eV entstehen durch Abstraktion eines Elektrons vorwiegend Molekülionen, die Ionenausbeute ist allerdings relativ tief. EI-Ionisation liefert bei einer Energie um 70 eV maximale Ionenausbeuten. Die auf die Probe übertragene Energie ist in diesem Fall so gross, dass das ionisierte Molekül in kleinere Bruchstücke zerfällt (Fragmentierung). Standardmässig werden EI-Spektren mit einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommen.

Inductively Coupled Plasma [2]

In einer "inductively coupled plasma" (ICP) Ionenquelle erfolgt die Ionisation bei Atmosphärendruck in einem mit Hochfrequenz (27 MHz, 1'000 bis 1'500 W, induktiv eingekoppelt) aufgeheizten Argon-Plasma. Die Probe wird im Plasma in ihre Elemente zerlegt, ionisiert und über ein Interface, welches den Druck stufenweise reduziert, ins Massenspektrometer transportiert. ICP-MS wird hauptsächlich zur Analyse anorganischer Materialien eingesetzt. Arbeiten zur Kopplung von Gaschromatographie mit ICP-MS zur Untersuchung organischer Substanzen wurden von *Chong* und *Houk* [3] durchgeführt. Die Autoren konnten zeigen, dass organische Moleküle vollständig in ihre Elemente zerlegt werden, das intensivste Fragment ist in der Regel $m/z = 12$ (C^+).

Glow Discharge Ionization [4]

"Glow discharge ionization" eignet sich besonders zur Untersuchung von Metallen, kann aber auch zur Ionisierung organischer Verbindungen eingesetzt werden [5]. Die Probe bildet die Kathode und wird in einer Gasentladung (Argon) bei einem Druck zwischen 0.1 und 1 mbar ionisiert. "Glow discharge" Ionenquellen zeichnen sich durch hohe und gleichzeitig sehr stabile Ionenströme aus. Organische Moleküle zeigen bei "glow discharge ionization" neben strukturell signifikanten Fragmenten oft ein relativ intensives Signal des Molekülions, die Methode liegt im Grenzbereich zwischen harter und weicher Ionisierung.

Spark Ionization [6]

Die Probe wird in einem Funken (Spannung bis 100 kV) verdampft und ionisiert. Es entstehen einfach und mehrfach geladene, sowie polyatomare Ionen. "Spark ionization" wird in der Spurenanalytik hochreiner Metalle (Halbleitertechnik) eingesetzt.

Weiche Ionisationsmethoden

Weiche Ionisationsmethoden lassen das Molekül bei der Ionisierung intakt. Die zugeführte Energie ist so klein, dass Ionisierung, aber keine nennenswerte Fragmentierung des Moleküls eintritt. Die Anwendung dieser Technik bietet zwei Vorteile. Einerseits kann das Molekulargewicht der Probe problemlos bestimmt werden, andererseits können auch sehr grosse Moleküle, die bei harter Ionisation in viele, strukturell nicht relevante Bruchstücke zerfallen, ionisiert werden. Weiche Ionisationsmethoden sind von grundlegender Bedeutung beim Einsatz der Massenspektrometrie im Bereich der Analyse biologisch relevanter Moleküle (Biopolymere).

Chemical Ionization [7]

Zur Durchführung der "chemical ionization" (CI) enthält die Ionenquelle zusätzlich zur Probe einen grossen Überschuss (10^4 fach) eines Reaktandgases (Methan, Ammoniak oder Isobutan) bei einem Druck zwischen 0.1 und 1 mbar. Das Reaktandgas wird durch Beschuss mit Elektronen ionisiert. Die dabei in der Gasphase entstehenden Brønsted-Säuren (CH_5^+ , NH_4^+) können, falls sie eine kleinere Protonenaffinität als die Probe haben, ein Proton auf die Probe übertragen (Ion-Molekül Reaktion). Daraus resultiert ein Pseudo-Molekülion $[\text{M}-\text{H}]^+$. Die maximal übertragbare Energie ergibt sich aus der Differenz der Protonenaffinitäten des Reaktandgases und der Probe. Chemische Ionisation führt aufgrund der kleinen übertragenen Energiemenge nur zu geringer Fragmentierung.

Electrospray Ionization [8,9]

"Electrospray ionization" (ESI) eignet sich zur schonenden Ionisation von Biopolymeren [10]. Eine Lösung der Probe wird durch eine feine, elektrisch geladene Düse versprüht, dabei bilden sich mehrfach geladene Tröpfchen mit einem Durchmesser von etwa 1 μm . Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt die Ladung auf der Probe zurück, man erhält mehrfach geladene Ionen. Vorteile der ESI sind einerseits die äusserst schonende Ionisation der Probe, andererseits können, da die Ionen sehr viele Ladungen tragen, mit herkömmlichen Analysatoren Ionen mit sehr hohen Massen erfasst werden. Verwandte Methoden sind "ionspray", "thermospray" und "particle beam interface" Massenspektrometrie.

Matrix Assisted Laser Desorption Ionization [11]

"Matrix assisted laser desorption ionization" (MALDI) ist ein Verfahren zur Ionisierung hochmolekularer Spezies. Die Lösung der Probe wird mit einer Matrix (zum Beispiel Sinapinsäure) gemischt und rasch am Vakuum eingedampft. Ein kurzer Laserpuls (Leistung 10^6 W/cm^2) regt die Matrix an, diese überträgt einen Teil der erhaltenen Energie auf die Probe. Die Ionisation erfolgt sehr schonend, auch grosse und empfindliche Moleküle können ionisiert werden, ohne dass Fragmentierung eintritt.

Fast Atom Bombardment Ionization [12]

Bei der "fast atom bombardment" (FAB) Massenspektrometrie wird die Probe mit einer Matrix (Glyzerin, Di-Tertiäramylphenol) gemischt und durch Beschuss mit einem Atomstrahl (Xenon, Argon) mit einer Energie von typischerweise 10 keV ionisiert. Anstelle eines Atomstrahls kann auch ein Ionenstrahl (Cs^+ , 30 keV) eingesetzt werden; diese Technik wird als "liquid secondary ion mass spectrometry" (liquid-SIMS oder LSIMS) bezeichnet.

Field Desorption Ionization [13]

Ein Wolframdraht (10 μm) wird durch Behandlung mit Benzonitril mit einer Schicht aus mikroskopisch kleinen Nadeln von etwa 30 μm Länge aus Kohlenstoff überzogen. Wird an diesen Draht ("field desorption emitter") eine Spannung angelegt, so wird im Bereich der Spitzen der Nadeln eine ausserordentlich hohe Feldstärke (bis 10^{-9} V/m) erreicht, was zur Ionisation der Probe führt. Die dabei übertragene Energie ist sehr klein (etwa 0.1 eV), es tritt deshalb nur geringe Fragmentierung auf. "Field desorption" (FD) eignet sich sowohl zur Ionisierung organischer Moleküle als auch zum sehr empfindlichen Nachweis von Alkalimetallen. Die "field desorption ionization" ist eine Weiterentwicklung der "field ionization" (FI), bei dieser Technik wird eine einzelne feine Metallspitze zur Ionisierung der Probe verwendet.

²⁵²Californium Plasma Desorption Ionization [14]

Das Isotop ²⁵²Cf zerfällt mit einer Halbwertszeit von 2.6 Jahren zu 97% unter Emission eines Alpha-Teilchens und zu 3% durch spontane Spaltung. Typische Fragmente sind ¹⁴²Ba¹⁸⁺ und ¹⁰⁶Tc²²⁺, die Spaltprodukte werden in entgegengesetzter Richtung mit Energien von 79 beziehungsweise 104 MeV emittiert. Moleküle mit hoher Masse (Biopolymere, obere Grenze etwa 45'000 u) lassen sich nach Auftragen auf eine dünne Nickelfolie durch Beschuss mit den Spaltprodukten aus ²⁵²Cf von der Rückseite her ionisieren; die Ionen werden in der Regel in einem "time of flight" Massenspektrometer analysiert. Ein gewichtiger Nachteil der Methode ist die geringe Ionenausbeute.

Massenspektrometrie negativer Ionen

Die Massenspektrometrie negativer Ionen [15] war lange Zeit ein kaum beachtetes Gebiet. Noch im Jahr 1965 kam *Budzikiewicz* [16] zum Schluss: "It appears that negative ion mass spectra measured with a commercial instrument (Atlas CH-4) and the electron energies used (20-70 e.v.) are not suitable either for molecular weight or for structure determination". Erst mit der Entwicklung der NCI ("negative chemical ionization") gelang der Massenspektrometrie negativer Ionen der entscheidende Durchbruch. Insbesondere bei der Analyse halogener Verbindungen (Pestizide, Dioxine) erreicht die Massenspektrometrie negativer Ionen eine ausserordentlich hohe Nachweisempfindlichkeit.

Grundlagen

Ein negatives Ion kann die bei der Ionisierung erhaltene Überschussenergie leicht durch Abstraktion eines Elektrons abgeben und liegt dann wieder als Neutralteilchen vor. Positive Ionen hingegen sind wesentlich stabiler und können hohe Überschussenergien enthalten. Herkömmliche Ionisationsmethoden liefern deshalb in den meisten Fällen einen grossen Überschuss an positiven Ionen.

Für die Bildung negativer Ionen existieren drei Mechanismen:

- $AB + e^- \rightarrow AB^-$ **Resonanzeinfang**
- $AB + e^- \rightarrow A^- + B$ **dissoziativer Resonanzeinfang**
- $AB + e^- \rightarrow A^- + B^+ + e^-$ **Ionenpaarbildung**

Der Resonanzeinfang eines Elektrons ist bei einer Energie des Elektrons unter 2 eV möglich, als Produkt resultiert ein angeregtes, negativ geladenes Teilchen AB^- . Bei Elektronenenergien zwischen 2 und 15 eV verläuft die Ionisation durch dissoziativen Resonanzeinfang und ab 15 eV durch Ionenpaarbildung. Ionisation mit Elektronen mit einer Energie über 15 bis 20 eV führt deshalb zu starker Fragmentierung des ionisierten Moleküls. Um intensive Molekülionen und hohe Empfindlichkeiten zu erhalten, werden negative Ionen durch NCI ("negative chemical ionization"), beziehungsweise ECNI ("electron capture negative ionization", [17,18]) generiert. Dazu arbeitet man mit CI-Ionenquellen mit Methan oder Isobutan als Reaktandgas (0.1-1 mbar bei 100 bis 250°C) zur Produktion von Elektronen niedriger Energie [19]. Die Probe wird durch Resonanzeinfang ionisiert.

Ionisationsmechanismen

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Mechanismen der Bildung positiver und negativer Ionen gibt *Tabelle 1.1*.

$ABC + e^- \rightarrow ABC^* + e^-$	Anregung
$ABC + e^- \rightarrow ABC^+ + 2e^-$	Ionisation
$ABC + e^- \rightarrow AB^+ + C^0 + 2e^-$	Ionisation unter Dissoziation
$ABC + e^- \rightarrow A^+ + BC^0 + 2e^-$	
$ABC + e^- \rightarrow A^+ + B^0 + C^0 + 2e^-$	
$ABC + e^- \rightarrow AC^+ + B^0 + 2e^-$	Umlagerung
$ABC + e^- \rightarrow B^+ + AC^0 + 2e^-$	
$ABC + e^- \rightarrow ABC^-$	e^- Einfang
$ABC + e^- \rightarrow AB^- + C^0$	dissoziativer e^- Einfang
$ABC + e^- \rightarrow A^- + BC^0$	
$ABC + e^- \rightarrow AB^- + C^+ + e^-$	Ionenpaar- bildung
$ABC + e^- \rightarrow A^- + BC^+ + e^-$	

Tabelle 1.1 Anregung und Ionisation.

1.3.3. Analysatoren

Die ersten Massenspektrometer von *Thomson* (Parabelspektrograph, 1897, [20]) und *Aston* (Massenspektrograph, 1919, [21]) waren mit magnetischen und elektrostatischen Analysatoren ausgerüstet. Im Laufe der Zeit wurden weitere Verfahren zur Bestimmung von Masse, Energie und Impuls von Ionen entwickelt; die wichtigsten davon werden im folgenden kurz erläutert.

Masse und Impuls

Magnetischer Analysator

Elektrisch geladene Teilchen mit der Ladung q werden beim Durchqueren eines Magnetfeldes B in Abhängigkeit ihrer Geschwindigkeit senkrecht zur Richtung der magnetischen Feldlinien abgelenkt. Die auf die Teilchen mit der Geschwindigkeit v wirkende Kraft F wird als Lorentz-Kraft bezeichnet und lässt sich wie folgt beschreiben

$$\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (1.1)$$

Tritt ein Ion mit der Masse m in ein Magnetfeld B ein, so ergibt sich der Ablenkradius r durch Gleichsetzen der Zentripetalkraft des Ions mit der Lorentz-Kraft F . Bei der Beschleunigungsspannung U_B beträgt der Ablenkradius r

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mU_B}{q}} \quad (1.2)$$

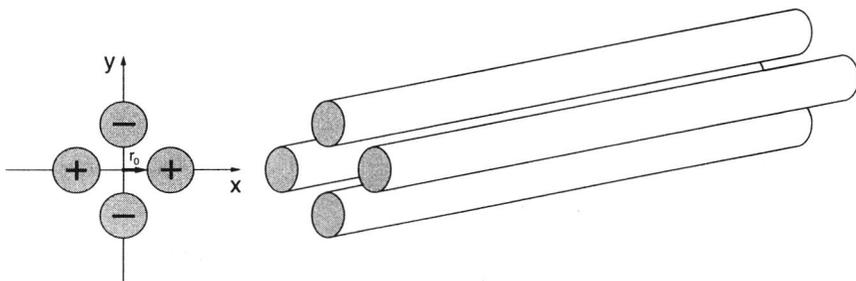
beziehungsweise

$$r = \frac{mv}{qB} = p \frac{1}{qB} \quad (1.3)$$

Der Ablenkradius r ist proportional zum Impuls p des Ions, der magnetische Analysator stellt somit einen "Impuls-Filter" dar [22].

Quadrupol-Massenfilter

Ein Quadrupol-Massenfilter [23] besteht aus vier Stäben, die wie in *Figur 1.2* gezeigt angeordnet sind. Je zwei gegenüberliegende Stäbe sind miteinander verbunden und werden mit einer hochfrequenten Wechselspannung V mit überlagertem Gleichspannungsanteil U versorgt. Das erforderliche hyperbolische Potential im Innern des Quadrupol-Massenfilters wird mit zylindrischen Stäben mit Radius r ($r = 1.1487 r_0$) gut angenähert; ein ideales hyperbolisches Potential kann durch Verwendung von hyperbolisch geformten Stäben erhalten werden.



Figur 1.2 Quadrupol-Massenfilter. Der Abstand der Stäbe beträgt $2r_0$ ($r_0 = \text{Feldradius}$). An den Stäben liegt die Spannung $(U - V \cos \Omega t)$ beziehungsweise $-(U - V \cos \Omega t)$ an.

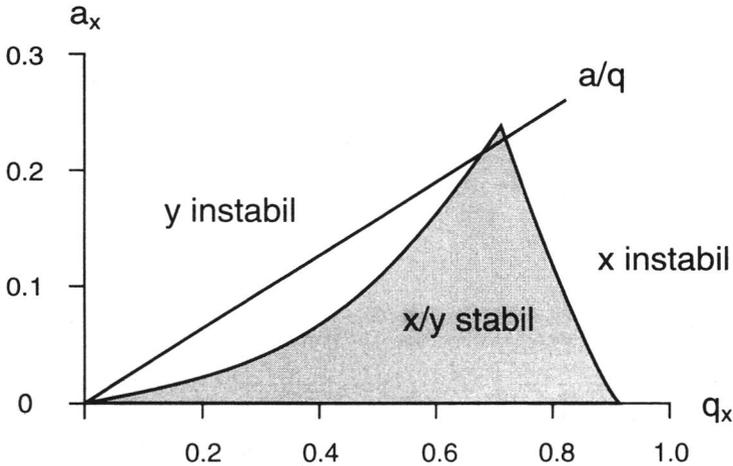
Ionen, die in Richtung der z -Achse in das Quadrupol-Massenfilter eingeschossen werden, werden durch das elektrische Wechselfeld zu Schwingungen in x - und y -Richtung angeregt. Man kann zeigen, dass die Amplitude der Schwingung entweder beschränkt bleibt oder aber rasch über jede Grenze zunimmt. Im ersten Fall kann das Ion das Quadrupol-Massenfilter passieren, im zweiten Fall wird es von der ursprünglichen Bahn nahe der Längsachse des Stabsystems abgelenkt. Die Analyse der Trajektorien der Ionen im Quadrupol-Massenfilter führt zu einer Differentialgleichung zweiter Ordnung (Mathieu'sche Differentialgleichung [24]).

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} + (a_x - 2q_x \cos 2\xi)x = 0 \quad (1.4)$$

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} + (a_y - 2q_y \cos 2\xi)y = 0 \quad (1.5)$$

$$a_x = -a_y = \frac{8eU}{mr_0^2 \Omega^2} \quad q_x = -q_y = \frac{4eV}{mr_0^2 \Omega^2} \quad \xi = \frac{\Omega t}{2}$$

Die Mathieu'sche Differentialgleichung hat zwei Klassen von Lösungen [25]. Die eine Klasse beschreibt stabile Trajektorien mit beschränkter Amplitude (periodischer Nulldurchgang), die andere Klasse beschreibt instabile Trajektorien mit stetig zunehmender Amplitude. Im Stabilitätsdiagramm (Figur 1.3) sind die Wertebereiche der beiden Parameter a_x und q_x für stabile und instabile Trajektorien gezeigt.



Figur 1.3 Stabilitätsdiagramm (schematisch, nur obere Hälfte für $a_x > 0$ gezeigt). Die Wertepaare (a_x, q_x) , die stabile Trajektorien ergeben, liegen im grau unterlegten Bereich.

Wird das Quadrupol-Massenfilter mit $U = 0$ betrieben ("rf-only"), so bewegen sich bei tiefer Amplitude der Hochfrequenz V die Ionen nahezu aller Massen auf stabilen Bahnen durch das Massenfilter. Die Arbeitspunkte aller Ionen liegen auf der q -Achse des Stabilitätsdiagramms. Bei steigender Amplitude von V erreicht q für tiefe Massen den Grenzwert $q = 0.908$, die Trajektorien werden instabil. Mit wachsender Amplitude von V werden Ionen mit immer grösserer Masse herausgefiltert. Ein in diesem Modus aufgenommenes Massenspektrum erscheint als treppenförmige Linie, jede Stufe entspricht einer bestimmten Masse ("Integral-Spektrum").

Wird die Amplitude der Hochfrequenz V bei konstant gehaltenem Verhältnis U/V erhöht, so arbeitet das System als Massenfilter. Alternativ dazu kann auch die Frequenz Ω bei konstantem U und V stetig erhöht werden. Die Arbeitspunkte aller Ionen mit stabilen Bahnen liegen auf der Schnittgeraden des stabilen Bereichs des Stabilitätsdiagramms mit der Geraden a/q . Das Verhältnis U/V ($1/2$ der Steigung der Geraden a/q) bestimmt die Auflösung des Massenfilters. Wird U/V gross genug gewählt, so erhält man für ein gegebenes V nur noch für ein Ion mit einer bestimmten Masse m stabile Trajektorien. Die maximal mögliche Auflösung wird erreicht, wenn die Gerade a/q durch den obersten Punkt des stabilen Bereichs verläuft ($U/V = 0.1678$).

Fourier Transform Mass Spectrometry (FTMS)

Das Herz eines Fourier-Transform-Massenspektrometers [26] (auch ICR-Spektrometer für "ion cyclotron resonance" genannt) besteht aus einer Analysatorzelle aus je zwei gegenüberliegenden Elektrodenpaaren. Durch Anwendung eines starken homogenen Magnetfeldes B in axialer Richtung und einer "trapping"-Spannung an

einem der beiden Elektrodenpaare können Ionen in der Analysatorzelle auf kreisförmige Bahnen gebracht werden. Ein kurzer Spannungspuls führt zu einem kohärent kreisenden Ionenpaket, dessen Bewegung in den gegenüberliegenden Elektroden einen Wechselstrom induziert ("image current"). Die Kreisfrequenz ω_c dieser Bewegung (Zyklotronfrequenz) ist umgekehrt proportional zur Masse m des Ions.

$$\omega_c = \frac{qB}{m} \quad (1.6)$$

Befinden sich Ionen verschiedener Masse in der Analysatorzelle, so erhält man ein Signal, das die Überlagerung aller Zyklotronfrequenzen enthält. Das Intensitäts/Zeit-Spektrum wird durch Fourier-Transformation in ein Intensitäts/Frequenz-Spektrum transformiert und die Frequenzskala in eine Massenskala umgerechnet. Die Zyklotronfrequenzen können sehr exakt gemessen werden, dies ermöglicht eine ausserordentlich präzise Bestimmung der Masse (besser als 10^{-9}) und eine sehr hohe Auflösung ($R > 10^6$ für $m/z = 100$). Die Auflösung nimmt mit steigender Masse linear ab. Mit entsprechend optimierten Geräten können weniger als 10 Ionen nachgewiesen werden. Die Anwendung spezieller Pulsformen zur Anregung (z. B. "SWIFT") ermöglicht die Isolation von Ionen mit einer wählbaren Masse und damit die Durchführung von $(MS)^n$ -Experimenten.

Time of Flight Analysator

Ein konzeptionell sehr einfacher Analysator ist der "time of flight" (TOF) Analysator [27]. Zu einem definierten Zeitpunkt werden Ionen mit möglichst homogener Energie (Beschleunigungsspannung U_B) in eine feldfreie Driftstrecke d eingeschossen. Die Masse m der Ionen ist dabei proportional zum Quadrat der Zeit t , die zum Durchqueren der Driftstrecke benötigt wurde.

$$m = 2qU_B \left(\frac{t}{d} \right)^2 \quad (1.7)$$

Der "time of flight" Analysator eignet sich insbesondere zur Bestimmung hoher Massen, die obere Massengrenze (gegenwärtig $m/z \geq 500'000$) ist theoretisch unbeschränkt.

Energiemessung

Elektrostatischer Analysator

Ein elektrostatischer Analysator besteht aus einem Ausschnitt aus einem Zylinderkondensator. Zwei kreisförmig gebogene Platten stehen einander im Abstand d gegenüber, an den Platten liegen die Spannungen $U_E/2$ und $-U_E/2$. Ein Ion kann den elektrostatischen Analysator passieren, falls der Ablenkradius r gleich dem Radius des elektrostatischen Analysators ist.

$$r = 2d \frac{U_B}{U_E} \quad (1.8)$$

Der Ablenkradius r ist proportional zur Beschleunigungsspannung U_B und damit zur Energie des Ions. Der elektrostatische Analysator stellt somit ein "Energie-Filter" dar [22].

Definition der Auflösung

Neben dem nutzbaren Massenbereich ist die erreichbare Auflösung eines Massenanalysators ein wichtiger Faktor. Mit doppelfokussierenden Massenspektrometern können Auflösungen über 100'000 erzielt werden, d.h. Masse 100'000 und Masse 100'001 können, falls der Messbereich des Analysators bis zu dieser Masse reicht, noch voneinander unterschieden werden.

Die Auflösung eines Massenspektrums ist wie folgt definiert

$$R_{x\%} = m \frac{b}{a_{x\%}} \quad (1.9)$$

Es bedeuten: $R_{x\%}$ = Auflösung nach der $x\%$ Definition, m = Masse, $a_{x\%}$ = Breite des Signals bei der Masse m auf $x\%$ dessen Höhe, b = Breite einer Masseneinheit. In der Regel wird die Auflösung als $R_{50\%}$ angegeben, in manchen Fällen aber auch als $R_{10\%}$. Ein Signal bei $m/z = 1'000$ weist bei einer Auflösung von $R_{50\%} = 1'000$ eine Breite von einer Masseneinheit auf halber Höhe auf.

1.3.4. Detektoren

Die Ionenströme in einem Massenspektrometer liegen im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-12} A. Die ersten Massenspektrometer arbeiteten mit Leuchtschirmen und Photoplaten zum Nachweis der Ionen. Wenig später wurden Elektrometer eingesetzt, welche die Messung der an einen Ionenauffänger (Faraday-Auffänger) abgegebenen Ladung ermöglichen. Die wichtigsten heute angewandten Verfahren zur Detektion von Ionen werden im Folgenden kurz beschrieben.

Faraday-Auffänger

Die Ionen treffen auf einen geeignet geformten Auffänger (Faraday-Auffänger) und geben dabei ihre Ladung ab. Mit einem empfindlichen Gleichstromverstärker kann die abfließende Ladung in Form eines Stroms gemessen werden. Zur Erhöhung der Präzision der Messung kann ein Faraday-Auffänger mit zusätzlichen, negativ geladenen Blenden versehen werden, welche verhindern, dass durch den Aufprall der Ionen freigesetzte Sekundärelektronen aus dem Auffänger entweichen und dadurch einen zu hohen positiven Ionenstrom vortäuschen. Vorteile des Faraday-Auffängers sind einerseits, dass das Signal nicht von Energie und Masse der Ionen

abhängig ist und andererseits keine Umrechnungsfaktoren für Empfindlichkeit und Verstärkung benötigt werden. Nachteilig ist die geringe Empfindlichkeit des Faraday-Auffängers.

Photoplatten

Mit photographischen Platten ist ein sehr empfindlicher Nachweis von Ionen möglich, einige tausend Ionen reichen für eine sichtbare Schwärzung der Schicht bereits aus. Eine Photoplatte kann einen grossen räumlichen Bereich abdecken; mittels spezieller Analysatoren (Mattauch-Herzog) ist es möglich, auf einer einzigen Platte das ganze Massenspektrum zu erfassen. Der aufwendigen Handhabung wegen werden Photoplatten heute kaum mehr verwendet.

Sekundärelektronenvervielfacher

Treffen Ionen mit genügender Energie auf eine geeignete Oberfläche, so werden beim Aufprall Sekundärelektronen aus dem Oberflächenmaterial herausgeschlagen. Ein Sekundärelektronenvervielfacher enthält eine Konversionsdynode und mehrere verschachtelt angeordnete Dynoden aus einer Beryllium-Kupfer-Legierung. Die Dynoden liegen auf einem stufenweise abnehmenden negativen Potential. Trifft ein Ion die Konversionsdynode, so werden Sekundärelektronen herausgeschlagen und zur ersten Dynode hin beschleunigt. Die Sekundärelektronen schlagen aus der ersten Dynode wiederum Sekundärelektronen heraus welche zur zweiten Dynode hin beschleunigt werden. Im Mittel löst ein Elektron pro Dynode zwei bis drei Sekundärelektronen aus. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis die Sekundärelektronen auf dem Auffänger auftreffen. Handelsübliche Sekundärelektronenvervielfacher verfügen über zehn bis zwanzig Dynoden und weisen eine bis zu 10^8 fache Verstärkung auf. Die benötigten Spannungen liegen zwischen einigen hundert und einigen tausend Volt. Neben der beschriebenen Bauform existieren auch kontinuierliche Sekundärelektronenvervielfacher ("continuous dynode electron multiplier", CDEM). Eine dünne, hochohmige Schicht eines geeigneten Materials wird auf einen nichtleitenden Träger aufgebracht. Durch Anlegen einer Spannung erreicht man ein kontinuierlich abfallendes Potential längs der Oberfläche. Die Sekundärelektronen springen in kleinen Schritten entlang der Schicht und schlagen bei jedem Schritt weitere Sekundärelektronen heraus. Eine spezielle Bauform des CDEM ist die "microchannel plate", die aufgrund der grossen aktiven Fläche als Detektor in der "time of flight" Massenspektrometrie verwendet wird. Bei quantitativen Messungen ist zu beachten, dass die Ionen-Elektronen-Konversionsrate eines Sekundärelektronenvervielfachers sowohl von der Geschwindigkeit der auftreffenden Ionen als auch von deren Masse abhängig ist [28].

1.3.5. Abbremsen von Ionen

Die grosse Zahl verschiedener experimenteller Techniken in der Massenspektrometrie bedingt häufig die Anpassung der Energie der Ionen an einen durch das gewählte Experiment geforderten Wert. Ein typisches Beispiel ist die Kopplung eines doppelfokussierenden Massenspektrometers mit einem Quadrupol-Massenfilter oder einem Quistor. Die Energie der Ionen in einem doppelfokussierenden Massenspektrometer liegt im Bereich von einigen keV, ein Quadrupol-Massenfilter arbeitet mit Ionen mit einer Energie von etwa 10 eV. Die Schwierigkeit bei der Konstruktion einer Ionenoptik zur Reduktion der Ionenenergie liegt darin, dass die Divergenz eines Ionenstrahls beim Abbremsen stark zunimmt (Liouville-Theorem, $\Delta v_r \Delta r = \text{const}$). Um eine hohe Transmission zu erreichen, wird die Energie der Ionen meist in mehreren Stufen bei gleichzeitiger Fokussierung reduziert [29]. Bei einer Reduktion der Ionenenergie von 3'000 eV auf 30 eV erhielten *Schoen et al.* [30] eine Transmission von über 90%, bei einer Reduktion auf 10 eV betrug die Transmission unter 10%. Ein kommerziell erhältliches System zur Reduktion der Ionenenergie wird von Colutron Research [31] angeboten.

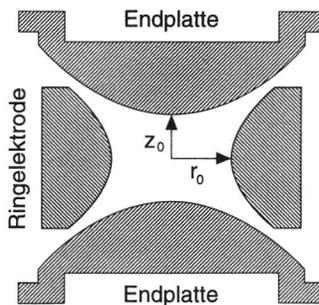
1.3.6. Ionenspeicher

Historisches

Im Jahr 1953 publizierten *Paul* und *Steinwedel* (Universität Bonn) in der Zeitschrift für Naturforschung einen Artikel mit dem Titel "Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld" [32]. Ein Patent [33] der Autoren aus dem Jahr 1956 beschreibt das Quadrupol-Massenfilter und als Variante davon den Quistor ("quadrupol ion store", auch "ion trap" genannt). Die Bedeutung der grundlegenden Arbeiten von *Paul* und *Steinwedel* über die Speicherung von Ionen wurde lange Zeit nicht auf breiter Front erkannt, erst mit dem Erscheinen der ITD™ (1983) und ITMS™ (1985) Massenspektrometer [34], die auf dem Prinzip des Quistors beruhen, begann eine stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der Quistor-Massenspektrometrie. Gegenwärtig erscheinen jährlich mehrere hundert Publikationen zu diesem Thema. Der Quistor ermöglicht den Aufbau von äusserst kompakten und robusten Massenspektrometern zu vergleichsweise geringen Kosten. Im Jahr 1989 erhielt *Paul* zusammen mit *Dehmelt* den Nobelpreis für Physik.

Grundlagen

Der Quistor ist eng mit dem Quadrupol-Massenfilter verwandt, man kann sich den Quistor als "aufgewickeltes" Quadrupol-Massenfilter vorstellen (*Figur 1.4*). Die Oberflächen der Elektroden sind hyperbolisch, für die vom Zentrum aus gemessenen Abstände zu den Elektroden gilt $r_0^2 = 2z_0^2$.



Figur 1.4 Quistor mit Ringelektrode und Endplatten.

Durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung an die Ringelektrode lassen sich im Quistor Ionen auf geschlossene Bahnen bringen und so während einer gewissen Zeit (je nach Randbedingungen einige Sekunden bis einige Stunden) speichern. Die Trajektorien der Ionen lassen sich, wie beim Quadrupol-Massenfilter, mit einer Differentialgleichung zweiter Ordnung (Mathieu'sche Differential-

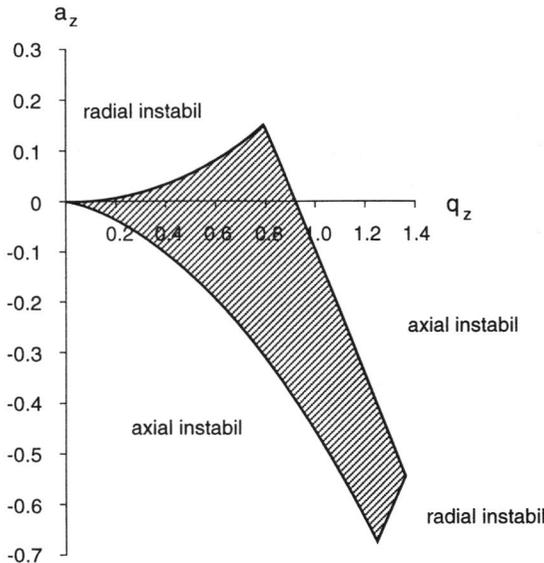
gleichung) beschreiben. Die im folgenden gegebenen Parameter a_z und q_z gelten für den "mode II", d.h. die Endplatten liegen auf Masse und die Ringelektrode befindet sich auf dem Potential Φ_0 [23].

$$\Phi_0 = U - V \cos \Omega t \quad (1.10)$$

$$\frac{d^2 r}{d\xi^2} + (a_r - 2q_r \cos 2\xi)r = 0 \quad \frac{d^2 z}{d\xi^2} + (a_z - 2q_z \cos 2\xi)z = 0 \quad (1.11)$$

$$a_z = -2a_r = \frac{-8eU}{mr_0^2\Omega^2} \quad q_z = -2q_r = \frac{-4eU}{mr_0^2\Omega^2} \quad \xi = \frac{\Omega t}{2} \quad (1.12)$$

Figur 1.5 zeigt das Stabilitätsdiagramm des Quistors [23]. Ionen, für die a_z und q_z im schraffierten Bereich liegen, befinden sich in einem pseudo-Potentialtopf mit einer Tiefe von 1 bis 10 eV ("trapping"-Potential), abhängig von a_z und q_z . Ein Ion wird gespeichert, falls dessen Energie kleiner ist als das "trapping"-Potential des Quistors.



Figur 1.5 Stabilitätsdiagramm für den Quistor (schematisch).

Für den Quistor existiert eine ganze Reihe verschiedener Betriebsarten, die einfachste davon ist der "mode II". Die Ringelektrode wird dabei mit einer hochfrequenten Wechselspannung V gespeist, die Endplatten liegen auf Masse. Die Amplitude von V bestimmt die untere Grenze der Masse der gespeicherten

Ionen. Wird V erhöht (Scan entlang der q_z -Achse), so werden die gespeicherten Ionen mit aufsteigender Masse nacheinander in axialer Richtung aus dem Quistor extrahiert, man erhält ein Massenspektrum ("mass-selective axial instability"). Durch geschickte Variation von U und V ist es möglich, Ionen einer bestimmten Masse im Quistor zu isolieren, diese durch CID ("collision induced dissociation") zu fragmentieren und die entstandenen Produkte zu detektieren. Dieser Schritt kann mehrfach nacheinander ausgeführt werden, dies ermöglicht die Messung von (MS)ⁿ-Spektren ("multiple stage tandem mass spectrometry") mit dem Quistor [35]. Durch spezielle Techniken wie "axial modulation", "resonance ejection" und Anwendung tiefer Scangeschwindigkeiten können gegenwärtig mit dem Quistor Massen bis 70'000 u gemessen [36] und Auflösungen von 1'130'000 ($m/z = 3'510$) erreicht werden [37] (siehe Übersichtsartikel von *March* [38,39] und *Cooks et al.* [40]).

1.3.7. Grundlagen zur Ionenoptik und Vakuumtechnik

Ionenoptik

Das Programmpaket SIMION

SIMION ist ein Programm zur Modellierung von elektrostatischen Feldern und Trajektorien elektrisch geladener Teilchen. Die erste Version wurde 1977 von *McGilvery* an der Latrobe University in Bundoora Victoria in Australien entwickelt. In dieser Arbeit wurde die erweiterte und überarbeitete Version 4.0 von *Dahl* vom Idaho National Engineering Laboratory [41] eingesetzt.

Prinzip

Die zu simulierende Geometrie wird auf ein Gitternetz aus "Elektroden-Punkten" und "Nicht-Elektroden-Punkten" abgebildet (Potentialarray). Jedem "Elektroden-Punkt" wird ein definiertes Potential Φ zugeordnet. Das sich im Raum zwischen den Elektroden einstellende elektrische Feld wird durch numerische, iterative Lösung der Laplace-Gleichung (1.13) für jeden "Nicht-Elektroden-Punkt" berechnet.

$$\Delta\Phi = \frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} = 0 \quad (1.13)$$

Wir betrachten einen Ausschnitt aus dem Potentialarray mit den Gitterpunkten P_1 bis P_4 mit den Potentialen Φ_1 bis Φ_4 und den Hilfspunkten P_{01} bis P_{04} .

$$\begin{array}{ccccccc} & & P_4 & & & & \\ & & r_{04} & & & & \\ P_1 & r_{01} & P_0 & r_{02} & P_2 & & \\ & & r_{03} & & & & \\ & & P_3 & & & & \end{array} \quad (1.14)$$

Berechnung der partiellen Differentiale an den Gitterpunkten ergibt mit

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \frac{1}{2}\Delta x) - f(x - \frac{1}{2}\Delta x)}{\Delta x} \quad (1.15)$$

und $\Delta x = \Delta y =$ Abstand zweier Gitterpunkte

$$\frac{\partial\Phi}{\partial x}(P_{01}) = \frac{\Phi_0 - \Phi_1}{\Delta x} \quad \frac{\partial\Phi}{\partial y}(P_{03}) = \frac{\Phi_0 - \Phi_3}{\Delta y} \quad (1.16)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x}(P_{02}) = \frac{\Phi_2 - \Phi_0}{\Delta x} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial y}(P_{04}) = \frac{\Phi_4 - \Phi_0}{\Delta y} \quad (1.17)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}(P_0) = \frac{\frac{\partial \Phi}{\partial x}(P_{02}) - \frac{\partial \Phi}{\partial x}(P_{01})}{\Delta x} \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}(P_0) = \frac{\frac{\partial \Phi}{\partial y}(P_{04}) - \frac{\partial \Phi}{\partial y}(P_{03})}{\Delta y} \quad (1.18)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}(P_0) = \frac{\frac{\Phi_2 - \Phi_0}{\Delta x} - \frac{\Phi_0 - \Phi_1}{\Delta x}}{\Delta x} \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}(P_0) = \frac{\frac{\Phi_4 - \Phi_0}{\Delta y} - \frac{\Phi_0 - \Phi_3}{\Delta y}}{\Delta y} \quad (1.19)$$

Durch Einsetzen in die Laplace-Gleichung erhält man

$$\Delta \Phi = \frac{\frac{\Phi_2 - \Phi_0}{\Delta x} - \frac{\Phi_0 - \Phi_1}{\Delta x}}{\Delta x} + \frac{\frac{\Phi_4 - \Phi_0}{\Delta y} - \frac{\Phi_0 - \Phi_3}{\Delta y}}{\Delta y} = 0 \quad (1.20)$$

$$\Phi_0 = \frac{1}{4}(\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4) \quad (1.21)$$

Das Potential am Punkt Φ_0 ist demzufolge $1/4$ der Summe der Potentiale der Nachbarpunkte. Durch Iteration mit dieser Vorschrift und Anwendung geeigneter Randbedingungen [41] kann das Potential für jeden Punkt des Potentialarrays bestimmt werden.

Vakuumtechnik

In diesem Abschnitt werden einige Grundbegriffe der Vakuumtechnik erläutert, welche bei der Planung eines Vakuumsystems benötigt werden. Die angegebenen Formeln werden im experimentellen Teil zur Berechnung des Druckdifferentials des Gehäuses der Penning-Ionenquelle verwendet.

Mittlere freie Weglänge

Die mittlere freie Weglänge ist die Strecke, die ein Gasteilchen im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegt. Damit keine nennenswerten Verluste durch Kollision des Ionenstrahls mit Gasteilchen im Analysatorraum auftreten, muss die mittlere freie Weglänge grösser sein als die Länge der Flugstrecke der Ionen. Für die mittlere freie Weglänge l eines Teilchens mit dem Stossquerschnitt σ gilt bei der Teilchendichte n folgende Beziehung [42]

$$l = \frac{1}{n\sigma\sqrt{2}} = \frac{k}{p} \quad (1.21)$$

Bei konstanter Temperatur ist das Produkt aus dem Druck p und der mittleren freien Weglänge l konstant. Der Betrag der Konstante k ist vom Stossquerschnitt σ der Teilchen abhängig, er liegt zwischen 12.0×10^{-3} [cm mbar] für Wasserstoff und 3.05×10^{-3} [cm mbar] für Quecksilber. Für Luft ist $k = 6.67 \times 10^{-3}$ [cm mbar], bei einem Druck von 1.0×10^{-6} mbar beträgt die mittlere freie Weglänge 66.7 m. Dabei ist zu beachten, dass die Stossquerschnitte organischer Moleküle durchaus zehnmal grösser sein können, die mittlere freie Weglänge kommt in diesem Fall in den Bereich der Länge der Flugbahn der Ionen in einem Massenspektrometer zu liegen ($l = 2\text{-}6$ m).

Druckbereiche und Strömungsarten

Viskose Strömung (Grobvakuum)

Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen ist stark ausgeprägt, die Viskosität der Substanz bestimmt das Strömungsverhalten entscheidend. Die Strömung kann laminar oder turbulent verlaufen. Die charakteristische Dimension d steht für den Durchmesser des Rohres oder der Öffnung, durch welche die Strömung erfolgt. Druckbereich: $p = 1'000$ bis 1 mbar.

$$pd > 6 \times 10^{-1} \text{ [mbar cm]} \text{ und } l < d/100$$

Knudsen-Strömung (Feinvakuum)

Die Knudsen-Strömung tritt im Übergangsbereich zwischen viskoser und molekularer Strömung auf. Druckbereich: $p = 1$ bis 1×10^{-3} mbar.

$$6 \times 10^{-1} \text{ [mbar cm]} > pd > 1.3 \times 10^{-2} \text{ [mbar cm]} \text{ und } d/100 < l < d/2$$

Molekulare Strömung (Hochvakuum)

Die einzelnen Teilchen beeinflussen sich gegenseitig nicht mehr, die mittlere freie Weglänge l ist sehr gross gegenüber der charakteristischen Dimension d .

Druckbereich: $p < 10^{-3}$ mbar.

$$pd < 1.3 \times 10^{-2} \text{ [mbar cm]} \text{ und } l > d/2$$

Für jeden Strömungstyp existieren Formeln zur Bestimmung der Leitwerte von verschieden geformten Rohren und Öffnungen [43].

Saugvermögen

Das Saugvermögen S [l/s] einer Pumpe ist die Ableitung des abgepumpten Volumens V nach der Zeit t .

$$S = \frac{dV}{dt} \quad (1.22)$$

 pV -Durchfluss

Der pV -Durchfluss q_{pV} [mbar l/s] ist definiert als

$$q_{pV} = \frac{d(pV)}{dt} \quad (1.23)$$

Bei konstantem p und V ist q_{pV} das Produkt aus dem Ansaugdruck p und dem Saugvermögen S der Pumpe.

Leitwert

Der pV -Durchfluss durch ein Rohr, ein Ventil, eine Düse oder ein beliebiges anderes Leitungselement ist proportional zur Druckdifferenz zwischen den beiden Seiten.

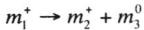
$$q_{pV} = L(p_1 - p_2) \quad (1.24)$$

Der Faktor L [l/s] wird als Leitwert bezeichnet. Der Leitwert ist eine Funktion des Drucks; bei der Berechnung der Leitwerte für die einzelnen Leitungselemente eines Vakuumsystems muss deshalb der jeweils herrschende Druck berücksichtigt werden. Für weiterführende Literatur zu diesem Gebiet siehe [43].

1.3.8. MS/MS-Experimente

Prinzip

Das Prinzip der MS/MS-Experimente besteht darin, die Zusammensetzung von Ionen mit bekannter Masse oder Energie durch Fragmentierung zu kleineren Bruchstücken und Analyse derer Eigenschaften aufzuklären. Die Fragmentierung eines Ions m_1^+ lässt sich allgemein wie folgt formulieren



Aus dem Ion m_1^+ entsteht ein Ion m_2^+ und ein Neutralteilchen m_3^0 . Die Fragmentierung kann durch Zerfall des Ions m_1^+ im ersten feldfreien Raum (1. FFR, Gebiet zwischen der Ionenquelle und dem ersten Analysator) oder im zweiten feldfreien Raum (2. FFR, Gebiet zwischen dem ersten und dem zweiten Analysator) erfolgen. Die Ausbeute an Fragmenten kann durch Einsatz einer Kollisionszelle stark erhöht werden. Eine Kollisionszelle besteht aus einem kleinen, durch enge Spalten abgeschlossenen Volumen im ersten oder im zweiten feldfreien Raum, welches mit Helium oder Argon gefüllt ist (Druck zwischen 0.1 und 1 mbar). Stöße der Ionen mit dem Gas in der Kollisionszelle ergeben Fragmente ("collision induced dissociation", CID), welche mit dem nachgeschalteten Analysator untersucht werden können (CID-Spektren).

Methoden

MS/MS mit Sektorgeräten

Die klassische Plattform für MS/MS-Experimente sind doppelfokussierende Massenspektrometer. Diese Geräte bestehen aus einer Kombination eines magnetischen und eines elektrostatischen Analysators. Je nach Reihenfolge wird die resultierende Geometrie als Nier-Johnson- (Ionenquelle, elektrostatischer Analysator, magnetischer Analysator, Detektor) oder als inverse Nier-Johnson-Geometrie (Ionenquelle, magnetischer Analysator, elektrostatischer Analysator, Detektor) bezeichnet. Ein typisches MS/MS-Experiment ist das MIKE-Experiment ("mass analyzed ion kinetic energy"). Ein Ion m_1^+ wird mit dem magnetischen Analysator selektiert und in die Kollisionszelle eingeschossen. Die entstehenden Produkte werden im elektrostatischen Analysator aufgetrennt, die Energie der Produkte ist dabei proportional zu deren Masse. Auf diese Weise lassen sich alle Produkte m_2^+ bestimmen, welche durch Zerfall des Ions m_1^+ im zweiten feldfreien Raum entstehen. Es existiert eine ganze Reihe verschiedener Techniken zum Auffinden von Vorläufern, Produkten und von abgespaltenen Neutralteilchen konstanter Masse. Aus der Form der Signale lässt sich der "kinetic energy release" bestimmen, welcher Rückschlüsse auf die strukturellen Eigenschaften des untersuchten Ions

erlaubt. Eine Übersicht zum Thema MS/MS findet sich bei *Boyd und Beynon* [44], detaillierte Grundlagen geben *Cooks et al.* [45].

Tabelle 1.2 und *Tabelle 1.3* zeigen die wichtigsten MS/MS-Experimente, alle Angaben beziehen sich auf Geräte mit inverser Nier-Johnson-Geometrie (zum Beispiel Varian MAT CH5-DF, VG ZAB 2F).

Zerfälle im ersten feldfreien Raum (1. FFR)

Scan	Information
$B/E = \text{const}$	alle Produkte m_2^+ des Ions m_1^+ ($m_1^+ = \text{const}$)
$B^2/E = \text{const}$	alle Vorläufer m_1^+ des Ions m_2^+ ($m_2^+ = \text{const}$)
$B/E (1-E)^{1/2} = \text{const}$	alle m_1^+ , m_2^+ mit $m_1^+ \cdot m_2^+ = \text{const}$

Tabelle 1.2 Zerfälle im ersten feldfreien Raum.

Zerfälle im zweiten feldfreien Raum (2. FFR)

Scan	Information
E	alle Produkte m_2^+ des Ions m_1^+ ($m_1^+ = \text{const}$)
$B^2E = \text{const}$	alle Vorläufer m_1^+ des Ions m_2^+ ($m_2^+ = \text{const}$)
$B^2(1-E) = \text{const}$	alle m_1^+ , m_2^+ mit $m_1^+ \cdot m_2^+ = \text{const}$

Tabelle 1.3 Zerfälle im zweiten feldfreien Raum.

Neue Methoden für MS/MS-Experimente

MS/MS-Experimente lassen sich auch mit drei hintereinandergeschalteten Quadrupol-Massenfiltern durchführen ("triple stage quadrupol", TSQ). Das Quadrupol-Massenfilter in der Mitte übernimmt die Rolle der Kollisionszelle und wird dazu im "rf-only" Modus betrieben (maximale Transmission für alle Massen). Das erste Quadrupol-Massenfilter dient zur Selektion von m_1^+ , die im zweiten Quadrupol-Massenfilter entstehenden Kollisionsprodukte werden im dritten Quadrupol-Massenfilter analysiert.

Mit Quistor- und Fourier-Transform-Massenspektrometern können (MS)ⁿ-Experimente ("multiple stage tandem MS") durchgeführt werden. Das Prinzip der Speicherung und selektiven Extraktion von Ionen ("ion isolation") ermöglicht das Hintereinanderschalten von nahezu beliebig vielen MS/MS-Experimenten (siehe Abschnitte "1.3.3. Analysatoren" und "1.3.6 Ionenspeicher").

1.4. Die Penning-Ionenquelle

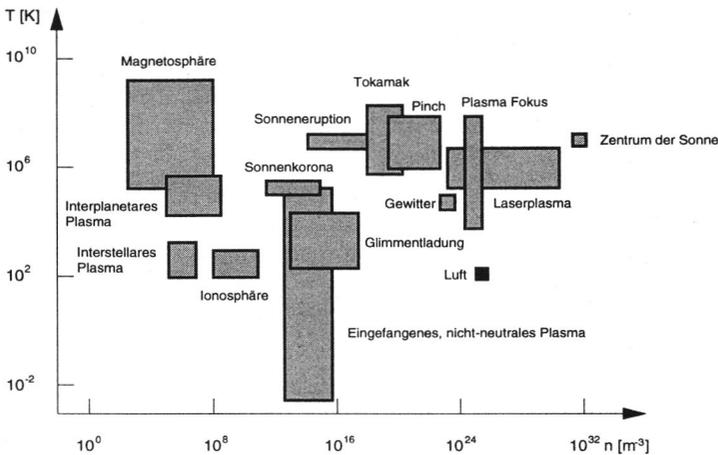
1.4.1. Idee

Ziel dieser Arbeit war der Entwurf und Bau eines kompakten Systems, mit dem ein Plasma direkt im Analysatorraum eines Massenspektrometers erzeugt werden kann (Druck etwa 10^{-5} mbar). Die Eigenschaften dieses Systems als Ionenquelle sowie die Wechselwirkungen des Plasmas mit injizierten Ionen wurden eingehend untersucht. Der interessanteste Aspekt dieses Systems ist dessen Anwendung als Ionenquelle, es wird deshalb in der vorliegenden Arbeit generell als "Penning-Ionenquelle" bezeichnet. Zur Untersuchung der Wechselwirkung eines Plasmas mit injizierten Ionen wurde die Penning-Ionenquelle als Plasma-Generator eingesetzt.

1.4.2. Grundlagen

Plasma

Der Begriff "Plasma" wurde 1930 von *Langmuir* eingeführt. Unter einem Plasma versteht man ein Gemisch, in dem Ionen, Elektronen und neutrale Teilchen koexistieren. Der überaus grösste Teil der Materie des Universums liegt in Form von Plasmen vor. Ein Plasma lässt sich, wie in *Figur 1.6* gezeigt, durch Teilchendichte und Temperatur charakterisieren [46].



Figur 1.6 Temperatur und Teilchendichte verschiedener Plasmen.

Die grossen Unterschiede in den Eigenschaften der verschiedenen Plasmen liegen im ausserordentlich grossen Wertebereich der Temperatur T und der Teilchendichte n begründet. Temperaturen von 10^{-3} bis 10^9 K und Teilchendichten von 10^2 bis 10^{32} m^{-3} werden erreicht.

1.4.3. Realisierung

Betrachtet man *Figur 1.6*, so ergeben sich mehrere Möglichkeiten zur Erzeugung eines Plasmas unter den geforderten Bedingungen. Geht man von einem Druck im Massenspektrometer von 10^{-6} mbar aus, so resultiert eine Teilchendichte von etwa 2.65×10^{16} m^{-3} . *Figur 1.6* zeigt, dass sich bei dieser Teilchendichte ein Plasma vom Typ "Glimmentladung" oder "eingefangenes, nicht neutrales Plasma" realisieren lässt (siehe auch *Vertes et al.* [47]).

Glimmentladung

Legt man zwischen zwei Elektroden bei vermindertem Druck (0.1 bis 10 mbar) eine Spannung (einige 100 bis einige 1'000 V) an, so bildet sich ein leuchtendes, aus verschiedenen Zonen aufgebautes Plasma (Gasentladung). Je nach Stromdichte unterscheidet man folgende Typen von Gasentladungen:

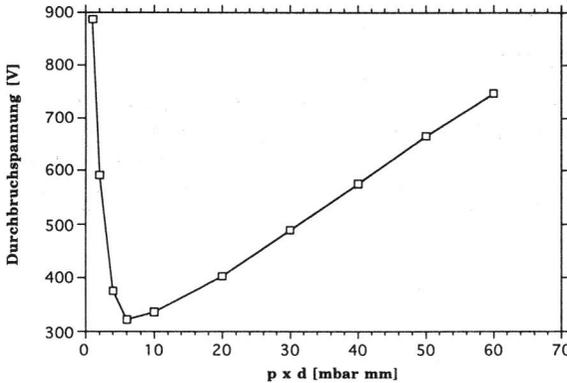
- stille Entladung, Stromdichte um 10^{-6} A/cm²
- Glimmentladung, Stromdichte zwischen 10^{-5} und 10^{-2} A/cm²
- Lichtbogen, Stromdichte über 10^{-2} A/cm²

Der Zusammenhang zwischen Druck, Abstand der Elektroden und Spannung wurde bereits im Jahr 1889 von *Paschen* [48] gefunden. Die Spannung, bei welcher die Entladung zündet (Durchbruchspannung V), ist eine Funktion des Produktes aus dem Druck p und dem Abstand d der Elektroden.

$$V = \Omega(pd) \quad (1.25)$$

Die Funktion Ω beschreibt dabei den Einfluss von Parametern wie Geometrie, Elektrodenmaterial und Gaszusammensetzung. *Figur 1.7* zeigt die *Paschen-Kurve* für Luft. Das Minimum liegt bei einem Wert von $pd \approx 5$ [mbar mm]. Für zwei parallele Platten mit einem Abstand von 10 mm wird eine minimale Durchbruchspannung von etwa 325 V bei einem Druck von 0.5 mbar erreicht. Bei tieferem Druck steigt die Durchbruchspannung rapide an, eine Erhöhung des Drucks führt zu einer langsamen Zunahme der Durchbruchspannung. Je tiefer der Druck, desto weniger Kollisionen finden zwischen Elektronen und Neutralteilchen statt und desto geringer ist die Zahl der gebildeten Ionen. Die untere Grenze für die Zündung einer Glimmentladung liegt bei einem Druck von etwa 10^{-2} mbar. Die mittlere freie Weglänge eines Elektrons ist bei diesem Druck wesentlich grösser als der Abstand von Anode und Kathode, es tritt deshalb keine Ionisation mehr ein. Im Gegensatz dazu werden die Elektronen bei zu hohem Druck durch die grosse

Zahl von Stößen mit Neutralteilchen abgebremst, die notwendige Energie zur Ionisierung wird nicht erreicht.



Figur 1.7 Paschen-Kurve für Luft [49]. Abhängigkeit der Durchbruchspannung V für parallele Platten vom Produkt aus Druck p und Abstand d .

Diskussion

Die Überlegungen im vorherigen Abschnitt zeigen, dass eine konventionelle Glimmentladung die gestellten Anforderungen an ein System zur Erzeugung eines Plasmas bei tiefem Druck (10^{-5} mbar) nicht erfüllt. Es ist insbesondere nicht möglich, bei einem Druck unter 10^{-2} mbar eine konventionelle Glimmentladung zu zünden. In der "glow discharge" Massenspektrometrie werden Glimmentladungen zur Erzeugung von Ionen eingesetzt. "Glow discharge" Ionenquellen arbeiten jedoch bei einem relativ hohen Druck von 0.1 bis 1 mbar und setzen die Aufrechterhaltung eines Druckdifferentials von 4 bis 6 Größenordnungen zwischen Ionenquelle und Analysatorraum voraus.

1.4.4. Die Penning-Zelle

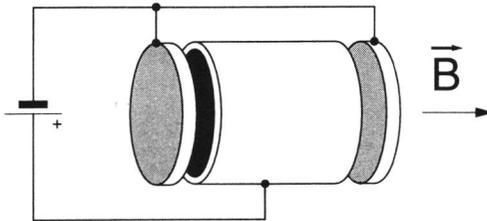
Die Herstellung eines Plasmas beim geforderten Druck gelingt durch die Anwendung eines bereits im letzten Jahrhundert entdeckten Effekts. Durch eine spezielle Anordnung der Elektroden und mit Hilfe eines magnetischen Feldes kann erreicht werden, dass der Weg der Elektronen von der Kathode zur Anode sehr viel länger ist als die räumliche Ausdehnung des Abstandes der Elektroden.

Historisches

Im Jahr 1898 entdeckte *Phillips* [50], dass sich eine lineare Glimmentladung durch Anlegen eines Magnetfeldes ein- und ausschalten lässt. Die auf der Innenseite der Glaswand deponierte Ladung einer von *Phillips* untersuchten Entladungsröhre führte zu einer "Penning"-Konfiguration. Erst 1936 wurde der von *Phillips* entdeckte Effekt genauer untersucht. *Penning*, nach dessen Namen das von *Phillips* entdeckte Phänomen heute benannt wird, veröffentlichte detaillierte Arbeiten über die Eigenschaften und die Anwendung dieses Prinzips zur Druckmessung [51,52] (Kaltkathoden-Druckmesszelle).

Funktionsweise der Penning-Zelle

Die Grundform einer Penning-Zelle ist in *Figur 1.8* gezeigt. Ein zylindrisches Rohr bildet die Anode, zwei kreisrunde Endplatten bilden die Kathoden. In axialer Richtung liegt ein magnetisches Feld B an.



Figur 1.8 Schematischer Aufbau der Penning-Zelle.

In der Penning-Zelle bildet sich ein elektrisches Feld mit einer radialen und einer axialen Komponente. Das in axialer Richtung angelegte magnetische Feld bewirkt, dass Elektronen auf dem Weg von den Kathoden zur Anode einen im Vergleich zum Elektrodenabstand sehr langen Weg zurücklegen. Die Elektronen bewegen sich auf Bahnkurven in Form von Zykloiden mit der Zyklotronfrequenz ω_c und der Magnetronfrequenz ω_D und schwingen zusätzlich parallel zur z -Achse mit der "trapping"-Frequenz ω_T . Entlang der Längsachse der Zelle erhält man eine hohe Dichte an eingefangenen Elektronen. Negative Ionen werden bei den herrschenden

Bedingungen nicht gespeichert, sondern verlassen das Plasma in radialer Richtung (die Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode ist grösser als die "trapping"-Spannung, siehe Abschnitt "1.4.5 Physikalische Grundlagen"). Positive Ionen wandern in axialer Richtung und können durch geeignete Öffnungen in den Endplatten die Zelle verlassen. Auf diese Weise lässt sich die Penning-Zelle als Ionenquelle betreiben (Penning-Ionenquelle).

Anwendungen der Penning-Zelle

Seit den fünfziger Jahren wurde eine Reihe von Applikationen entwickelt, die auf dem Prinzip der Penning-Zelle beruhen [53]. Die Ionenzerstäuber-Pumpe ("sputter ion pump") war nach der Kalkathoden-Druckmesszelle die zweite Anwendung von technischer Bedeutung. In der Kernphysik werden Penning-Zellen als Ionenquellen zur Erzeugung intensiver Ionenstrahlen eingesetzt [54]. Ein technisches Anwendungsgebiet der Penning-Ionenquelle ist die Erzeugung von Ionenstrahlen zur Oberflächenbehandlung [55]. In der vorliegenden Arbeit wird erstmals der Einsatz einer Penning-Zelle als Ionenquelle in der Massenspektrometrie beschrieben (Penning-Ionenquelle). Durch eine zentrale Bohrung in den Endplatten können Ionen aus dem Plasma extrahiert und untersucht werden. Wie im Kapitel "3. Resultate und Diskussion" gezeigt wird, ermöglicht die Penning-Ionenquelle die Fragmentierung organischer Moleküle in Bruchstücke aus einzelnen Atomen bei einem Druck von 10^{-5} mbar.

1.4.5. Physikalische Grundlagen

Struktur des Plasmas

Die Eigenschaften und die Struktur des Plasmas in einer Penning-Zelle sind auf vielfältige Weise abhängig von den gewählten Parametern. *Schuurman* [56] gibt eine Reihe verschiedener Entladungsmodi an, die von Druck, Spannung und magnetischer Feldstärke abhängig sind. Die Entladung zeigt in jedem dieser Modi typische Charakteristika (siehe "3. Resultate und Diskussion"). Entlang der Achse der Penning-Zelle bildet sich eine Wolke aus eingefangenen Elektronen. Die Raumladung dieser Elektronen ist für das vergleichsweise tiefe Potential des Plasmas verantwortlich. Entsprechende Untersuchungen von *Helmer* und *Jepsen* [57, 58] konnten durch eigene Messungen bestätigt werden.

Herleitung des Potentials und der Bewegungsgleichung

Die exakte analytische Beschreibung des Potentials in einer zylindrischen Zelle lautet wie folgt (*Bonner et al.* [59], I_0 modifizierte Bessel'sche Funktionen; die Notation von V und V_0 wurde an die vorliegende Arbeit angepasst)

$$\Phi(r, z) = V_0 + 4V \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)\pi} \frac{I_0(p_n r)}{I_0(p_n r_0)} \cos(p_n z) \quad (1.26)$$

$$\text{mit } p_n = \frac{(2n+1)\pi}{2z_0}$$

Die im folgenden gezeigte Herleitung geht von einem vereinfachten Ansatz für das Potential aus, dieser ist für eine hyperbolische Zelle exakt gültig und gilt für eine zylindrische Zelle in erster Näherung.

Potential

Die Zelle wird durch den vom Zentrum aus gemessenen Radius r_0 (in der x, y -Ebene) und den Abstand z_0 der Endplatten vom Zentrum (in z -Richtung) charakterisiert. Das magnetische Feld liegt in z -Richtung an. Das Potential an der Ringelektrode beträgt $V_0 + V$ (V wird als "trapping"-Spannung bezeichnet), die Endplatten liegen auf dem Potential V_0 . Das Potential verläuft symmetrisch bezüglich der z -Achse, als Ansatz wird deshalb ein Polynom zweiten Grades gewählt, welches gleichzeitig der Symmetrie in x - und y -Richtung Rechnung trägt.

$$\Phi(x, y, z) = C + \alpha x^2 + \alpha y^2 - \beta z^2 \quad (1.27)$$

In einem elektrischen Feld im leeren Raum gilt die Laplace-Gleichung (1.28)

$$\Delta\Phi = \frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} = 0 \quad (1.28)$$

Anwendung des Laplace-Operators auf das Potential ergibt

$$\Delta\Phi(x,y,z) = 2\alpha + 2\alpha - 2\beta = 0 \quad (1.29)$$

$$\beta = 2\alpha \quad (1.30)$$

Durch Einsetzen der Randbedingungen (Potentiale an den Elektroden)

$$\Phi(r_0, 0, 0) = C + \alpha r_0^2 = V_0 + V \quad (1.31)$$

$$\Phi(0, r_0, 0) = C + \alpha r_0^2 = V_0 + V \quad (1.32)$$

$$\Phi(0, 0, z_0) = C - \beta z_0^2 = V_0 \quad (1.33)$$

erhält man

$$\alpha = \frac{V}{2z_0^2 + r_0^2} \quad (1.34)$$

$$\beta = \frac{2V}{2z_0^2 + r_0^2} \quad (1.35)$$

$$C = V_0 + V \left(\frac{2z_0^2}{2z_0^2 + r_0^2} \right) \quad (1.36)$$

Daraus folgt für das Potential in der hyperbolischen Zelle

$$\Phi(x,y,z) = V_0 + V \left(\frac{2z_0^2}{2z_0^2 + r_0^2} \right) + \frac{V}{2z_0^2 + r_0^2} (x^2 + y^2 - 2z^2) \quad (1.37)$$

Für das elektrische Feld gilt

$$E = -\text{grad}\Phi \quad (1.38)$$

Für die Komponenten des elektrischen Feldes in x -, y - und z -Richtung erhält man

$$E_x = -\frac{\partial}{\partial x}\Phi(x,y,z) = -\frac{2V}{2z_0^2 + r_0^2}x \quad (1.39)$$

$$E_y = -\frac{\partial}{\partial y}\Phi(x,y,z) = -\frac{2V}{2z_0^2 + r_0^2}y \quad (1.40)$$

$$E_z = -\frac{\partial}{\partial z}\Phi(x,y,z) = \frac{4V}{2z_0^2 + r_0^2}z \quad (1.41)$$

Bewegungsgleichung

Die Bewegungsgleichung eines geladenen Teilchens in einem elektrischen und einem magnetischen Feld lautet

$$m\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{r} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (1.42)$$

Das magnetische Feld wirkt im vorliegenden Fall nur in z -Richtung, das vektorielle Produkt ergibt deshalb

$$\vec{v} \times \vec{B} = B_z \left(\frac{\partial}{\partial t}y, -\frac{\partial}{\partial t}x, 0 \right) \quad \text{mit} \quad v_x = \frac{\partial}{\partial t}x \quad v_y = \frac{\partial}{\partial t}y \quad (1.43)$$

Die Bewegungsgleichungen in x -, y - und z -Richtung lauten

$$m\frac{\partial^2}{\partial t^2}x = qE_x + qB\frac{\partial}{\partial t}y \quad (1.44)$$

$$m\frac{\partial^2}{\partial t^2}y = qE_y - qB\frac{\partial}{\partial t}x \quad (1.45)$$

$$m\frac{\partial^2}{\partial t^2}z = qE_z \quad (1.46)$$

Durch Multiplikation der Gleichung (1.45) mit i und Addition der Gleichung (1.44) erhält man

$$m\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2}x + i\frac{\partial^2}{\partial t^2}y\right) = q(E_x + iE_y) - iqB\left(\frac{\partial}{\partial t}x + i\frac{\partial}{\partial t}y\right) \quad (1.47)$$

$$m\frac{\partial^2}{\partial t^2}z = qE_z \quad (1.46)$$

Durch Einsetzen von

$$r = (x + iy) \quad (1.48)$$

erhält man die beiden Differentialgleichungen (1.49) und (1.50)

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} r + i \frac{qB}{m} \frac{\partial}{\partial t} r + \frac{2qV}{m(2z_0^2 + r_0^2)} r = 0 \quad (1.49)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} z - \frac{4qV}{m(2z_0^2 + r_0^2)} z = 0 \quad (1.50)$$

Mit dem Ansatz

$$r = e^{i\omega t} \quad (1.51)$$

folgt für die erste Differentialgleichung (1.49)

$$-\omega^2 - \omega \frac{qB}{m} + \frac{2qV}{m(2z_0^2 + r_0^2)} = 0 \quad (1.52)$$

ω_c wird definiert als

$$\omega_c = \frac{qB}{m} \quad (1.53)$$

Mit dem selben Ansatz (1.51) erhält man für die Differentialgleichung (1.50)

$$-\omega^2 - \frac{4qV}{m(2z_0^2 + r_0^2)} = 0 \quad (1.54)$$

Definition von ω_r durch

$$\omega_r^2 = -\frac{4qV}{m(2z_0^2 + r_0^2)} \quad (1.55)$$

erlaubt die Darstellung der charakteristischen Gleichung (1.52) als

$$-\omega^2 - \omega \omega_c - \frac{1}{2} \omega_r^2 = 0 \quad (1.56)$$

mit den Lösungen

$$\omega = -\frac{\omega_c}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\omega_c^2 - 2\omega_r^2} \quad (1.57)$$

Die obere Grenze für die "trapping"-Spannung V ergibt sich aus Gleichung (1.57); der Term unter der Quadratwurzel ist Null, falls

$$V = -\frac{1}{8} \frac{q}{m} B^2 (2z_0^2 + r_0^2) \quad (1.58)$$

Taylorentwicklung der Wurzel ergibt

$$\omega = -\frac{\omega_c}{2} \pm \frac{1}{2} \omega_c \sqrt{1 - \frac{2\omega_r^2}{\omega_c^2}} \approx -\frac{\omega_c}{2} \pm \frac{1}{2} \omega_c \left(1 - \frac{\omega_r^2}{\omega_c^2}\right) \approx -\frac{\omega_c}{2} \pm \frac{\omega_c}{2} \pm \left(-\frac{\omega_r^2}{2\omega_c}\right) \quad (1.59)$$

Dabei erhält man für die beiden Wurzeln

$$\omega_1 = -(\omega_c + \omega_D) \quad (1.60)$$

und

$$\omega_2 = \omega_D \approx -\frac{\omega_r^2}{2\omega_c} \approx \frac{2V}{B(2z_0^2 + r_0^2)} \quad (1.61)$$

Zusammenfassung

Die erhaltenen Frequenzen heissen:

- ω_c Zyklotronfrequenz
- ω_D Magnetronfrequenz
- ω_r "trapping"-Frequenz (Schwingung entlang der z -Achse)

Die Frequenzen ω_1 und ω_2 entsprechen den effektiv gemessenen Frequenzen; die Zyklotronfrequenz wird um den Betrag der Magnetronfrequenz korrigiert. Für die Penning-Ionenquelle erhält man mit $r_0 = 1$ cm, $z_0 = 1$ cm, $B = 0.9$ T und $V = 1'000$ V folgende Werte:

Elektronen

$\omega_c = 1.5829 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$f_c = 25.193 \text{ GHz}$
$\omega_D = 7.4074 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	$f_D = 1.1789 \text{ MHz}$
$\omega_r = 1.5314 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	$f_r = 243.72 \text{ MHz}$

Ionen mit $m/z = 100$

$\omega_c = 8.6836 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$f_c = 138.20 \text{ kHz}$
--	----------------------------

Die maximale "trapping"-Spannung für Elektronen beträgt $V = 5.3424 \times 10^6$ V, für Ionen mit $m/z = 100$ erhält man eine "trapping"-Spannung von 29.307 V. Bei den in der Penning-Ionenquelle vorliegenden Betriebsbedingungen werden lediglich Elektronen gespeichert, zur Speicherung von Ionen ist die angelegte Spannung ($V = 1'000$ V) zu hoch.

1.4.6. Eigenschaften der Penning-Ionenquelle

Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, weist die Penning-Ionenquelle eine Reihe interessanter Eigenschaften für den Einsatz in der Massenspektrometrie organischer Verbindungen auf. Analog zu Methoden wie ICP ("inductively coupled plasma", [2]) und CRI ("chemical reaction interface", [60]), mit denen sich bei Normaldruck organische Moleküle in ihre Elemente zerlegen lassen, erfüllt die Penning-Ionenquelle dieselbe Aufgabe bei sehr tiefem Druck (10^{-5} mbar) direkt im Analysatorraum eines Massenspektrometers. Halogenierte Verbindungen liefern Spektren mit intensiven Signalen der Halogenatome, die Spektren sind mit ECNI-Spektren ("electron capture negative ionization", [18]) vergleichbar.

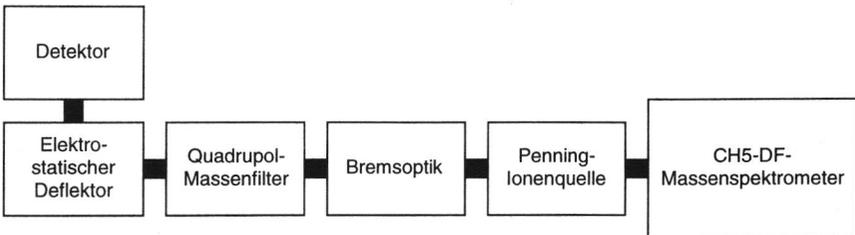
2. Experimenteller Teil

Der experimentelle Teil ist in drei Abschnitte gegliedert, in denen Konstruktion und Anwendung der eingesetzten Geräte sowie die durchgeführten Experimente erläutert werden. Im ersten Teil wird der Aufbau der Penning-Ionenquelle und des zugehörigen Massenanalysators beschrieben. Dabei werden konstruktive Details und das Vorgehen bei der Durchführung der einzelnen Experimente dargelegt. Der zweite Abschnitt enthält eine Übersicht zum CH5-DF-Massenspektrometer. Im dritten Abschnitt werden schliesslich das Quadrupol-Quistor-Quadrupol-Massenspektrometer und die damit durchgeführten Versuche beschrieben.

2.1. Die Penning-Ionenquelle

2.1.1. Allgemeines

Die Penning-Ionenquelle mit dem zugehörigen Analysator befindet sich hinter dem elektrostatichen Analysator eines CH5-DF-Massenspektrometers. Das CH5-DF-Massenspektrometer dient bei den in diesem Abschnitt geschilderten Experimenten mit der Penning-Ionenquelle lediglich zur Kalibrierung der Energiemessung und als Vakuumsystem. *Figur 2.1* zeigt ein Schema des experimentellen Aufbaus.



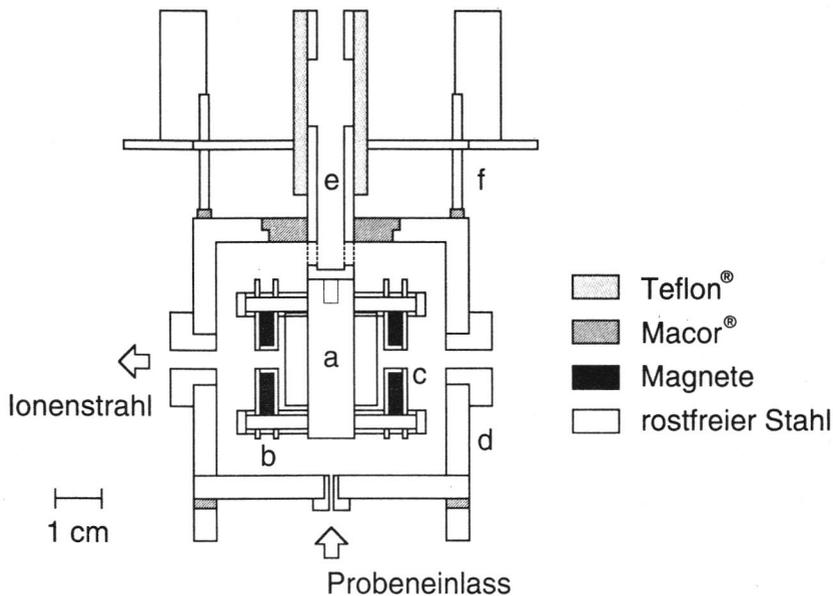
Figur 2.1 Blockdiagramm der Apparatur für die Experimente mit der Penning-Ionenquelle.

2.1.2. Aufbau der Penning-Ionenquelle

Penning-Ionenquelle

Figur 2.2 zeigt eine Gesamtansicht der Penning-Ionenquelle. Die komplette Ionenquelle ist an vier Gewindestangen aufgehängt, die an den Kanten des Ionenquellengehäuses entlanggeführt sind. Die Aufhängung ist mit Rohren aus Macor® (maschinell bearbeitbare Keramik, [61]) isoliert, das Ionenquellengehäuse kann

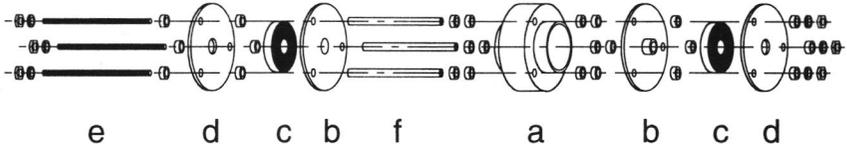
dadurch auf ein beliebiges elektrisches Potential gelegt werden. Mit Hilfe der Gewindestangen kann die Achse der Penning-Ionenquelle beim Einbau in den Rezipienten exakt auf die optische Achse des Analysators ausgerichtet werden.



Figur 2.2 Gesamtansicht der Penning-Ionenquelle. Anode (a), Kathoden (b), Magnete (c), Ionenquellengehäuse (d), Verbindung zur Kalkkathoden-Druckmesszelle (e), Gewindestangen (f).

Das Kernstück der Penning-Ionenquelle besteht aus einem Zylinder ($l = 20$ mm, $d = 20$ mm) und zwei links und rechts davon angeordneten kreisrunden Endplatten aus rostfreiem Stahl. Der Abstand der Endplatten vom Zylinder beträgt jeweils 1.5 mm. Der Zylinder wird als Anode, die Endplatten als Kathode geschaltet. Zur Erzeugung eines axialen Magnetfeldes enthalten die Endplatten je einen scheibenförmigen, axial magnetisierten Permanentmagneten ($B = 0.9$ T, [62]) mit einer zentralen Bohrung von 4 mm Durchmesser. Die einzelnen Teile der Ionenquelle werden mit drei mittels Macor® Rohren ($d = 3$ mm) isolierten Gewindestangen ($d = 2$ mm) zusammengehalten. Distanzringe aus Macor® ($d = 4.8$ mm) sorgen für den korrekten Abstand der einzelnen Teile voneinander. *Figur 2.3* zeigt eine Explosionszeichnung der Penning-Ionenquelle. Um Experimente bei einem Druck bis zu 10^{-3} mbar durchführen zu können, ist die ganze Anordnung in ein würfelförmiges Gehäuse mit 60 mm Kantenlänge eingebaut. Zwei zylindrische Öffnungen ($d = 4$ mm, $l = 10$ mm) lassen den Ionenstrahl austreten und ermöglichen das Aufrechterhalten eines Druckdifferentials zwischen Penning-Ionenquelle und

Analysatorraum von zwei Größenordnungen. Anode, Kathode und Ionenquellengehäuse sind mit Silberdraht elektrisch kontaktiert. Die Verbindungen werden durch passende Bohrungen durch eine im Deckel des Ionenquellengehäuses eingelassene Scheibe aus Macor® nach aussen geführt. Die elektrischen Verbindungen werden mit Durchführungen aus Keramik (UMK 002, $U_{\max} = 12 \text{ kV}$, Aluminiumoxid/Fe-Ni, [63]) an die Aussenseite des Vakuumsystems geführt.



Figur 2.3 Explosionszeichnung der Penning-Ionenquelle. Anode (a), Kathoden (b), Magnete (c), Abdeckplatten (d), Gewindestangen (e) und Macor® Rohr (f).

Vakuumtechnische Dimensionierung des Ionenquellengehäuses

Eine Abschätzung des Druckdifferentials zwischen Innen- und Aussenseite des Ionenquellengehäuses wurde wie folgt durchgeführt:

Der Leitwert L eines kurzen Rohres (molekulare Strömung), umgeformt aus [64] beträgt

$$L \approx \frac{40}{11} \frac{d^3 \pi}{3l + 4d} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.1)$$

mit d = Rohrdurchmesser [cm], l = Rohrlänge [cm], T = Temperatur [K] und M = Molekülmasse [u]. Für die beiden zylindrischen Öffnungen ($d = 4 \text{ mm}$, $l = 10 \text{ mm}$) erhält man aus (2.1) für Argon bei 20°C einen Leitwert von $L \approx 0.86 \text{ l/s}$. Zwei Turbomolekularpumpen mit einem Saugvermögen S von 170 und 500 l/s sorgen für das notwendige Vakuum im Analysatorraum. Da beide Pumpen nicht in unmittelbarer Nähe des Ionenquellengehäuses liegen, wird als grobe Abschätzung von einem totalen Saugvermögen von $S = 200 \text{ l/s}$ ausgegangen. Der pV -Durchfluss q_{pV} durch die Ansaugöffnung der Pumpe ist bei konstantem Druck gleich dem Produkt von p und S .

$$q_{pV} = q_{pV}(\text{Pumpe}) = q_{pV}(\text{Ionenquellengehäuse}) \quad (2.2)$$

$$q_{pV} = Sp_a = L(p_i - p_a) \quad (2.3)$$

Der pV -Durchfluss durch die beiden Öffnungen des Ionenquellengehäuses ist gleich dem Produkt der Druckdifferenz $p_i - p_a$ (p_i = Druck im Ionenquellenge-

häuse, p_a = Druck im Analysatorraum) und dem Leitwert L der beiden Öffnungen. Aus (2.3) erhält man für den Druck p_i im Ionenquellengehäuse

$$p_i = p_a \frac{L+S}{L} \quad (2.4)$$

Für ein Saugvermögen von $S = 200$ l/s und einen Leitwert $L = 0.86$ l/s ergibt sich aus (2.4) ein Druckdifferential zwischen Innen- und Aussenseite von über zwei Größenordnungen. Falls ein Druck von $p_a = 1.0 \times 10^{-5}$ mbar im Analysatorraum nicht überschritten werden soll, darf der Druck p_i im Ionenquellengehäuse auf maximal 2.3×10^{-3} mbar ansteigen. Die berechneten Werte wurden experimentell bestätigt.

Vakuumsystem

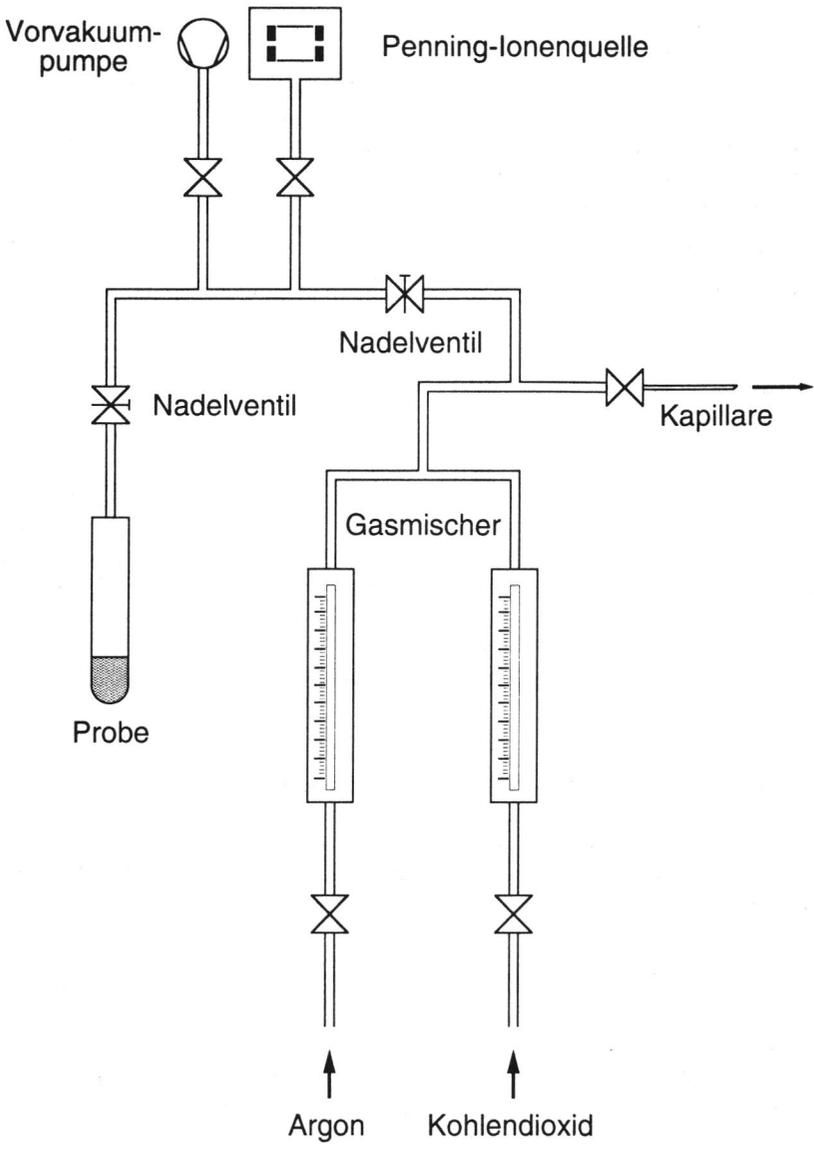
Das Vakuumsystem besteht aus rostfreiem Stahl. Als Dichtungsmaterial dient Viton® [65] für die MAT-Flansche (Anschluss an das CH5-DF-Massenspektrometer), die Turbomolekularpumpen sind mittels Conflat®-Flanschen (mit Dichtungen aus Kupfer) montiert. Der Innendruck im Analysator beträgt rund 3×10^{-6} mbar.

Druckmessung

Der Druck im Innern des Ionenquellengehäuses wird mit einer Kalkkathoden-Druckmesszelle (IKR 020, [63]) bestimmt, welche über ein Rohr mit dem Innenraum des Ionenquellengehäuses verbunden ist. Ein Druckbereich zwischen 1.0×10^{-8} und 5.0×10^{-3} mbar kann erfasst werden. Im Vakuumsystem wird der Druck mit einer in der Nähe des elektrostatischen Analysators des CH5-DF-Massenspektrometers eingebauten Kalkkathoden-Druckmesszelle [66] bestimmt. Die Messzellen sind für Luft geeicht.

Probeneinlass- und Gasmischsystem

Die Probe wird durch einen Schlauch ($d = 1$ mm) aus Teflon® ins Ionenquellengehäuse transportiert. Ein zu diesem Zweck gebautes Einlasssystem für flüchtige Verbindungen (Figur 2.4) erlaubt, die Probe mit bis zu zwei verschiedenen Gasen zu mischen und über ein Nadelventil in das Ionenquellengehäuse einzuleiten. Das System besteht aus zwei Rotametern, mit denen zwei Gase in beliebigen Verhältnissen gemischt werden können, einem Anschluss für einen NS 14.5 Schliffkolben mit der Probe und mehreren Ventilen. Ein Anschluss an die Vorvakuumlínie des CH5-DF-Massenspektrometers ermöglicht ein rasches Evakuieren des Einlasssystems.



Figur 2.4 Einlasssystem für die Penning-Ionenquelle.

Betrieb der Penning-Ionenquelle

Stromversorgung

Als Spannungsquelle dient ein Hochspannungsnetzteil (0-10 mA, 0-12'500 V, HCN 140-12'500, [67]), die Werte für die angelegte Spannung werden direkt an der Anzeige des Netzteils abgelesen. Der Entladungsstrom wird mit einem isoliert aufgestellten Mikroamperemeter gemessen. Alle Kabel (RG 58C/U, [68]) sind abgeschirmt und mit Hochspannungssteckern (MHV, [68]) versehen. Das Gehäuse der Penning-Ionenquelle wird auf Masse gelegt.

Potentiale

Die zylindrische Elektrode zwischen den Endplatten (Ringelektrode) ist stets als Anode geschaltet.

- Zur Produktion von *positiven* Ionen werden die Kathoden auf Masse und die Anode auf ein positives Potential von 500 bis 1'800 V gelegt.
- Zur Produktion von *negativen* Ionen werden die Kathoden auf ein Potential von -500 bis -1'800 V und die Anode auf Masse gelegt.

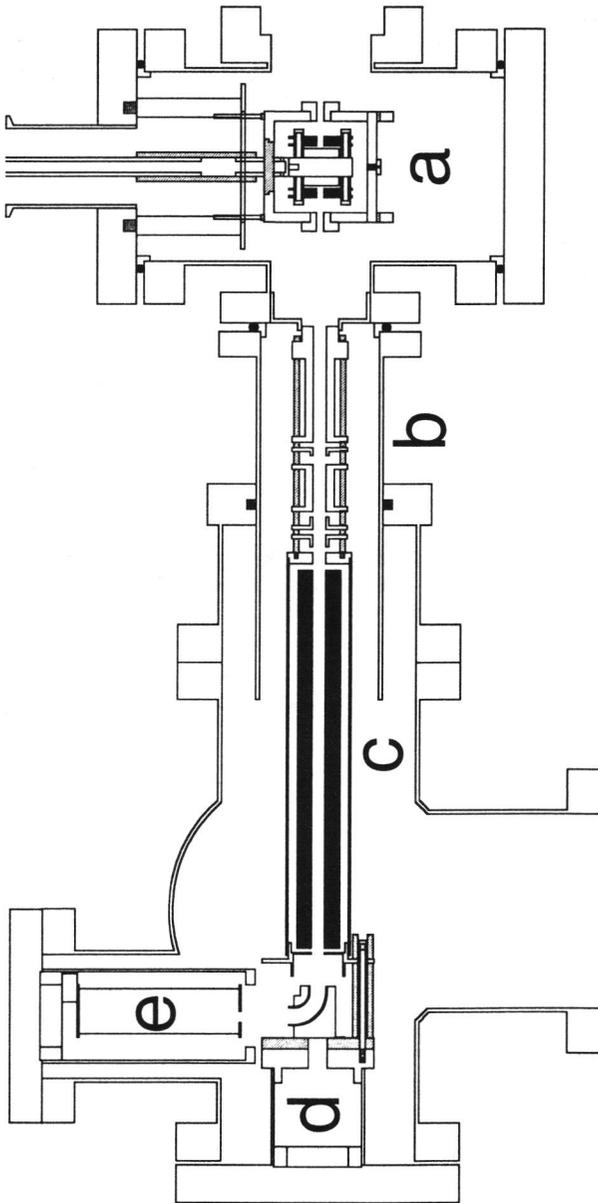
Die Wahl der Betriebsspannung und damit die Energie der erzeugten Ionen ist von mehreren Faktoren abhängig. Beim Hochfahren der Spannung zündet die Entladung bei 450 bis 550 V. Die Arbeitsspannung muss, damit die Entladung stabil brennt, etwa 50 V über die Zündspannung gesetzt werden. In der Regel wird die Entladung bei einer vorher festgelegten Stromstärke betrieben, die Entladungsspannung wird dazu soweit erhöht, bis der gewünschte Strom fließt (3 bis 700 μA). Der maximal erreichbare Entladungsstrom ist durch den Druck im Ionenquellengehäuse limitiert.

Druck

Der nutzbare Druckbereich im Ionenquellengehäuse liegt zwischen 1×10^{-5} und 1×10^{-3} mbar. Sinkt der Druck unter 1×10^{-5} mbar, so ist ein Zünden der Entladung in der Regel nicht mehr möglich. Die Entladung erlischt, wenn der Druck unter 5×10^{-6} mbar fällt. Die obere Grenze liegt bei etwa 1×10^{-3} mbar, limitiert durch den Anstieg des Drucks im Analysatorraum.

2.1.3. Aufbau des Analysators

Mit dem in *Figur 2.5* gezeigten System werden Masse und Energie der Ionen bestimmt. Ein Quadrupol-Massenfilter dient zur Ermittlung von m/z . Ein hinter dem Quadrupol-Massenfilter eingebauter elektrostatischer Deflektor erlaubt die Messung der Energie der Ionen. Die in der Penning-Ionenquelle erzeugten Ionen haben, je nach Entladungsspannung, eine Energie von 300 bis 1'100 eV und müssen deshalb, damit das Quadrupol-Massenfilter massenselektiv arbeitet, zuerst in einem Linsensystem (Bremsoptik) auf eine Energie von etwa 10 eV abgebremst werden.

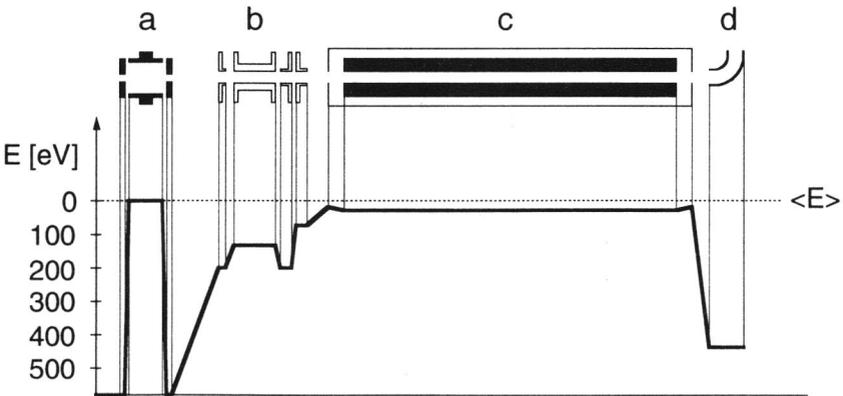


Figur 2.5 Ansicht des Analysators. Penning-Ionenquelle (a), Bremsoptik (b), Quadrupol-Massenfilter (c), elektrostatischer Deflektor (d) und Sekundärelektronenvervielfacher (e).

Um Neutralteilchen und Photonen aus dem Plasma der Penning-Ionenquelle vom Detektor fernzuhalten, ist dieser um 90 Grad abgewinkelt. Ein elektrostatischer Deflektor lenkt die Ionen auf den Detektor ab. Da der elektrostatische Deflektor nur Ionen mit einer durch die Ablenkspannung gegebenen Energie durchlässt, kann diese Anordnung gleichzeitig zur Messung der Energie der Ionen eingesetzt werden. Als Detektor dient ein Sekundärelektronenvervielfacher, zum Nachweis negativer Ionen wird die Konversionsdynode des Sekundärelektronenvervielfachers als Faraday-Auffänger verwendet.

Abbremsen der Ionen

Die verwendete Optik ist sehr einfach gehalten und besteht aus einer Einzellinse und einer Elektrode. Eine Beschreibung einer zweistufigen Bremsoptik findet sich bei *Suter et al.* [29]. *Figur 2.6* zeigt den Verlauf der potentiellen Energie der Ionen bei einer Spannung an der Penning-Ionenquelle von 825 V. Die mittlere Energie $\langle E \rangle$ der Ionen nach dem Verlassen der Quelle beträgt 580 eV. In der Bremsoptik wird die Energie der Ionen zuerst auf etwa 120 eV und dann auf 10 eV reduziert.



Figur 2.6 Potentielle Energie der Ionen bei einem Bildungspotential von 580 V. Penning-Ionenquelle (a), Bremsoptik (b), Quadrupol-Massenfilter (c) und elektrostatischer Deflektor (d). $\langle E \rangle$ = mittlere Energie der Ionen.

Quadrupol-Massenfilter

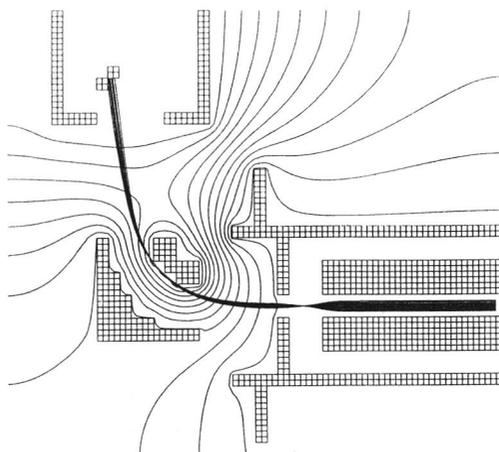
Zur Bestimmung von m/z wird ein Quadrupol-Massenfilter (QMA 150, $r_0 = 3.45$ mm, $d = 8$ mm, $l = 200$ mm, [63]) eingesetzt. Das Massenfilter wird von einem Hochfrequenzgenerator (QHS 511, [63]) versorgt. Damit eine maximale Massenaufösung erreicht wird, muss das Potential der Feldachse des Quadrupol-Massenfilters 10 V unter dem Bildungspotential der Ionen liegen. Um das Feldachsenpotential dem Bildungspotential der zu messenden Ionen anpassen zu können, ist der Hochfrequenzgenerator auf einem isolierten Chassis aufgebaut

(hochliegende Masse). Die hochliegende Masse wird auf das Bildungspotential der zu messenden Ionen gelegt. Ein Hochspannungsnetzteil (HCN 14-3'500, 0-4 mA, 0-3'500 V, [67]) liefert die dazu notwendige Spannung. Die Potentiale von Feldachse und Quadrupolgehäuse müssen stets einen konstanten Betrag unter dem Bildungspotential der Ionen liegen, damit die Energie der Ionen im Quadrupol-Massenfilter unabhängig von deren Anfangsenergie ist. Die dazu benötigten Offsetspannungen werden von einer Spannungsquelle auf dem Chassis erzeugt. Ein IBM kompatibler Personal Computer (PC/AT-286) mit einer I/O-Karte liefert die digitalen Werte (8 Bit) für die gewünschte Masse [69]. Ein 8fach Optokoppler überträgt die Daten auf das isolierte Chassis, wo sie von einem digital-analog Konverter in eine Steuerspannung für den Hochfrequenzgenerator umgewandelt werden (10 V entspricht $m/z = 500$). Die Stromversorgung des Hochfrequenzgenerators und der Komponenten auf dem Chassis erfolgt über einen spannungsfesten (10 kV) Trenntransformator.

Elektrostatisher Deflektor

Allgemeines

In der Penning-Ionenquelle werden neben Ionen auch Photonen und schnelle Neutralteilchen gebildet. Diese Teilchen verursachen im Detektor starkes Rauschen, deshalb wurde zwischen Quadrupol-Massenfilter und Detektor ein kommerziell erhältlicher elektrostatisher Deflektor (für QMA 150, [63]) eingebaut und der Detektor 90 Grad versetzt zur optischen Achse angebracht.



Figur 2.7 Elektrostatisher Deflektor, Äquipotentiallinien und Trajektorien berechnet mit SIMION [41]. Feldachse Quadrupol-Massenfilter 2'914 V, Gehäuse Quadrupol-Massenfilter 2'820 V, innere Platte Deflektor 0 V, äussere Platte Deflektor 2'020 V, Konversionsdynode -1'400 V. Trajektorien für Ionen mit $m/z = 100$ und einer Energie von 10 eV (bezüglich dem Potential der Feldachse des Quadrupol-Massenfilters). Die Äquipotentiallinien haben einen Abstand von 250 V.

Ionen mit der gewünschten Energie werden in den Detektor abgelenkt, während Photonen und Neutralteilchen geradeaus weiterfliegen. Die Äquipotentiallinien des elektrischen Feldes und die Trajektorien der Ionen, simuliert mit dem Programmpaket SIMION [41], sind in *Figur 2.7* gezeigt. Der elektrostatische Deflektor wird als einfacher Energieanalysator eingesetzt; die Ablenkkonstante wird mit Ionen bekannter Energie aus dem CH5-DF-Massenspektrometer bestimmt.

Herleitung der Ablenkkonstante des elektrostatischen Deflektors

Der elektrostatische Deflektor besteht aus zwei kreisförmig gebogenen rechteckigen Blechen mit einem Abstand d von 10 mm. Der Krümmungsradius r der Flugbahn der Ionen beträgt 15.8 mm. Die innere Elektrode liegt auf Masse, die äussere Elektrode liegt auf dem Potential U_K . Für die Energie der Ionen auf ihrer Bahn in der Mitte zwischen beiden Elektroden erhält man bei einer Beschleunigungsspannung U_B

$$\frac{mv^2}{2} = q\left(U_B - \frac{1}{2}U_K\right) \quad (2.5)$$

Falls das Ion den Deflektor passiert, ist die Zentripetalkraft auf das Ion entgegengesetzt gleich der Kraft, die das elektrische Feld E_K auf das Ion ausübt.

$$\frac{mv^2}{r} = qE_K \quad \text{mit} \quad E_K = \frac{U_K}{d} \quad (2.6)$$

Die Ablenkkonstante A [eV/V] ergibt sich aus (2.5) und (2.6) zu

$$A = \frac{r+d}{2d} \quad (2.7)$$

Für einen Bahnradius $r = 15.8$ mm und einen Elektrodenabstand von $d = 10$ mm erhält man $A = 1.29$ [eV/V].

Der experimentell bestimmte Wert beträgt $A = 1.45$ [eV/V]. Dieser Wert dient als Grundlage für alle in dieser Arbeit durchgeführten Energiemessungen.

Nachweis der Ionen

Positive Ionen

Positive Ionen werden mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV 217, [63]) registriert. Das Signal des Sekundärelektronenvervielfachers wird in einem Vorverstärker (gegengekoppelter Strom-Spannungswandler, Messbereich 10^{-5} bis 10^{-13} A, EP 511, [63]) in einen Spannungspuls umgewandelt und mit einem Verstärker (QME 311, [63]) in den Bereich zwischen 0 und 10 V angehoben. Die Spannung für den Sekundärelektronenvervielfacher ($-1'050$ bis $-1'400$ V) wird von einem Hochspannungsnetzteil (QHV 102, 0 bis $-3'500$ V, [63]) geliefert.

Negative Ionen

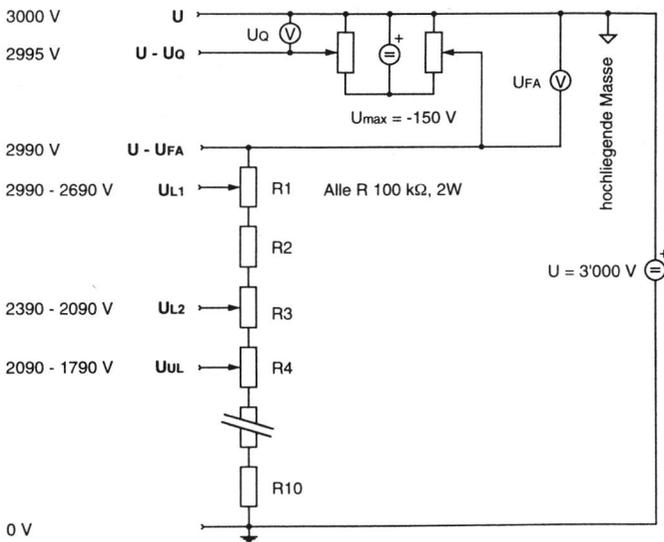
Negativ geladene Ionen werden direkt an der Konversionsdynode des Sekundärelektronenvervielfachers nachgewiesen, diese wird dazu mit dem Eingang des Vorverstärkers verbunden. Alle anderen Anschlüsse am Sekundärelektronenvervielfacher werden entfernt, damit die Ladung auf der Konversionsdynode nicht nach Masse abfließen kann.

Datenakquisition und Verarbeitung

Die Signale des Sekundärelektronenvervielfachers werden verstärkt und auf Papier oder auf Floppy Disk registriert (Windograf®, Gould [70]). Die in dieser Arbeit abgebildeten Spektren wurden auf Registrierpapier aufgenommen, mit einem AppleOne® Scanner gescannt, vektorisiert, beschriftet und als PostScript® Dateien importiert.

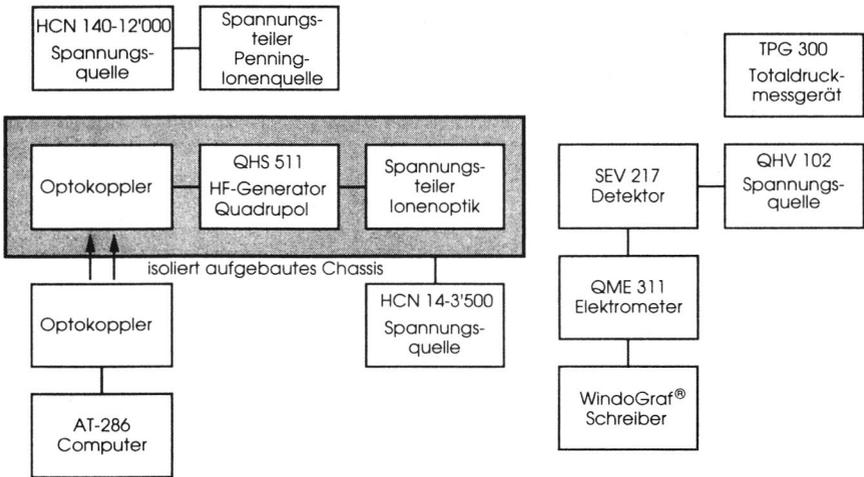
Spannungsversorgung

Die Spannungen für die Ionoptik und den elektrostatischen Deflektor werden von einem Spannungsteiler geliefert. Um grösstmögliche Flexibilität zu erreichen wurde der Spannungsteiler so konzipiert, dass durch einfaches Umstecken beliebige Spannungen abgegriffen werden können.



Figur 2.8 Spannungsteiler für die Ionoptik. Spannung am Gehäuse des Quadrupol-Massenfilters U_Q, Spannung Feldachse U_{FA}, Spannungen Bremsoptik U_{L1,L2}, Spannung Deflektor U_{UL}.

Zehn in Serie geschaltete Widerstände (100 k Ω , 2 W) können wahlweise durch Potentiometer (100 k Ω , 2 W) ersetzt werden, welche am Mittelabgriff die gewünschten Spannungen liefern (Figur 2.8). Jedes Potentiometer deckt einen Zehntel der Gesamtspannung ab. Die Potentiale $U_{L1,L2}$ der Bremsoptik und die Spannung U_{UL} am elektrostatischen Deflektor müssen der Energie der Ionen angepasst werden. Dazu wird das Potential U der hochliegenden Masse jeweils auf den Betrag des Bildungspotentials der zu messenden Ionen gelegt. Die Offsetspannungen U_{FA} und U_Q für die Feldachse und das Gehäuse des Quadrupol-Massenfilters werden von einer auf dem Chassis montierten Spannungsquelle geliefert. Auf diese Weise können die Potentiale der gesamten Ionenoptik für Ionen beliebiger Energie (10 bis 3'000 eV) durch Abgleich einer einzigen Spannungsquelle angepasst werden. Die Potentiale der Feldachse und des Gehäuses des Quadrupol-Massenfilters können separat eingestellt werden und bleiben jeweils einen konstanten Betrag unter dem Potential der hochliegenden Masse. Dies garantiert eine konstante Energie der Ionen im Quadrupol-Massenfilter, unabhängig von deren Anfangsenergie. Die elektronischen Komponenten sind in Figur 2.9 schematisch dargestellt.



Figur 2.9 Blockschaltbild, Überblick.

2.1.4. Durchführung der Messungen

Vorbereitungen

Probeneinlass

Gasförmige Proben werden direkt via Nadelventil in die Penning-Ionenquelle eingelassen. Um Reste von Luft zu entfernen wird das Einlasssystem dreimal mit der gasförmigen Probe gefüllt und wieder evakuiert. Flüssige Proben werden zuerst mit flüssigem Stickstoff eingefroren, die überstehende Luft abgepumpt, das Ventil zur Vorvakuumpumpe geschlossen und die Probe wieder aufgetaut. Dieser Vorgang wird jeweils dreimal wiederholt, um letzte Reste von Luft zu entfernen. Bei flüssigen Proben ist der maximale Partialdruck der Probe durch deren Temperatur gegeben. Der gewünschte Partialdruck wird mit dem Nadelventil eingestellt. Falls ein Gasgemisch verwendet wird, kann dessen Zusammensetzung nach vorheriger Eichung direkt an den beiden Rotametern eingestellt werden. Der Partialdruck eines zudosierten Gases ergibt sich aus der Differenz des Gesamtdrucks und des Partialdrucks der Probe. Eine auf die gemessene Probe bezogene Druckkorrektur des von der Kaltkathoden-Druckmesszelle (IKR 020, [63]) gelieferten Wertes wird nicht vorgenommen.

Apparatur

Die Elektronik wird 15 Minuten vor Beginn der Messungen eingeschaltet um stabiles Arbeiten zu garantieren. Zur Optimierung der Ionenoptik wird Argon (etwa 5×10^{-5} mbar) eingelassen und die Entladung in der Penning-Ionenquelle gezündet. Die Spannung wird so eingestellt, dass ein stabiler Entladungsstrom von 10-20 μA fließt. Das Potential der Feldachse des Quadrupol-Massenfilters wird auf 10 V eingestellt. Die hochliegende Masse des Hochfrequenzgenerators und des Spannungsteilers für die Ionenoptik wird auf etwa 60 % des Potentials der Penning-Ionenquelle gesetzt; dieser Wert entspricht der zu erwartenden Energie der Ionen. Am PC wird ein zyklischer Scan über $m/z = 40$ (Ar^+) eingestellt und die Potentiale der Ionenoptik schrittweise auf maximales Signal optimiert.

Messung

Massenspektren

Die Probe wird eingelassen, der gewünschte Entladungsstrom gewählt und nochmals alle Potentiale optimiert. Der gewünschte Massenbereich wird eingestellt und ein Spektrum gefahren. Alle Parameter der Messung werden dokumentiert.

Energiespektren

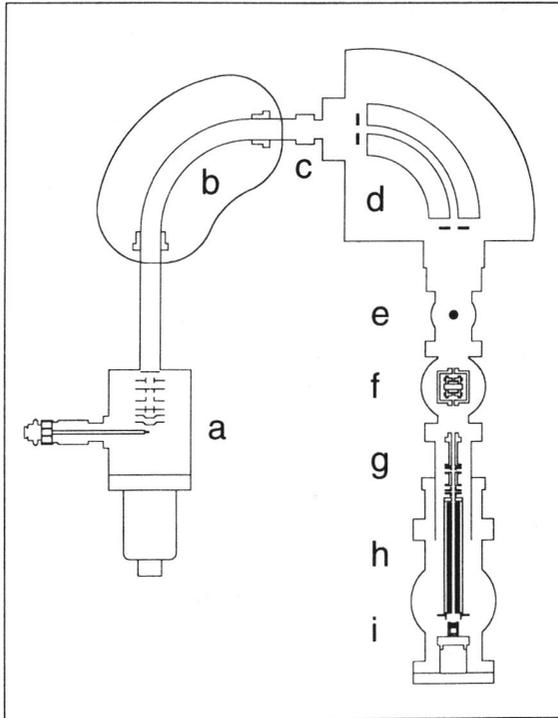
Zur Messung der Energieverteilung der Ionen wird der elektrostatische Deflektor an eine eigene Spannungsversorgung angeschlossen, die unabhängig von den Spannungen der übrigen Ionenoptik geregelt werden kann. Für eine fest eingestellte Masse wird der gemessene Ionenstrom in Abhängigkeit der am Deflektor anliegenden Spannung aufgenommen. Die Energie der Ionen in eV ergibt sich durch Multiplikation der Spannung am Deflektor mit der Ablenkkonstanten A .

2.2. Das CH5-DF-Massenspektrometer

2.2.1. Aufbau des CH5-DF-Massenspektrometers

Allgemeines

Das CH5-DF ist ein doppelfokussierendes Massenspektrometer mit inverser Nier-Johnson-Geometrie [66]. Eine Kollisionszelle im zweiten feldfreien Raum ermöglicht die Durchführung von CID-Experimenten ("collision induced dissociation"). Die Ionen werden mit einem "off-axis"-Detektor [71] nachgewiesen. *Figur 2.10* zeigt ein Schema des CH5-DF-Massenspektrometers mit der hinter dem elektrostatischen Analysator eingebauten Penning-Ionenquelle.



Figur 2.10 CH5-DF-Massenspektrometer mit Penning-Ionenquelle und zugehörigem Analysator. Ionenquelle CH5-DF (a), Magnet CH5-DF (b), Kollisionszelle CH5-DF (c), elektrostatischer Analysator CH5-DF (d), "off-axis"-Detektor CH5-DF (e), Penning-Ionenquelle (f), Bremsoptik (g), Quadrupol-Massenfilter (h), elektrostatischer Deflektor (i). Der Detektor befindet sich über dem elektrostatischen Deflektor (i).

Vakuumsystem

Drei Turbomolekularpumpen halten das Vakuum in der Apparatur aufrecht. Unter der Ionenquelle des CH5-DF befindet sich eine TPU 500 Turbomolekularpumpe (500 l/s, [63]), der Analysatorraum wird von einer TPU 400 (400 l/s, [63]) und einer TPH 170 Pumpe (170 l/s, [63]) evakuiert. Als Vorvakuumpumpen dienen zwei Drehschieberpumpen (EDM12, 244 l/min, [72], DUO 012 A, 198 l/min, [63]). Der Druck in der Ionenquelle und beim elektrostatischen Analysator wird mit zwei Kaltkathoden-Druckmesszellen [66] gemessen.

Ionenquelle

Das Gerät ist mit einer kombinierten EI/CI-Ionenquelle ("electron impact" und "chemical ionization") ausgerüstet. Der Emissionsstrom beträgt 300 μA bei einer Elektronenenergie von 70 eV. Der Hersteller gibt für die Quelle eine Empfindlichkeit von 3.75×10^{-4} A/mbar an. Die Beschleunigungsspannung beträgt 2'924 V, der Massenbereich reicht von $m/z = 1$ bis 1'200. Zur Vergrößerung des Massenbereiches kann die Beschleunigungsspannung auf 2'000 V ($m/z = 1$ bis 2'400) oder auf 1'000 V ($m/z = 1$ bis 3'600) gesenkt werden.

Analysator

Magnet und elektrostatischer Analysator bilden je einen rechtwinkligen Sektor mit einem Radius von 214 mm. Eine "linked scan unit" (msp 8103, [73]) dient zur Anzeige der Masse und zur Steuerung der MS/MS-Experimente. Die maximal erreichbare Auflösung liegt bei 25'000. Die Spalten bei Quelle und Detektor können entweder fix auf 0.04 beziehungsweise 0.1 mm oder kontinuierlich zwischen 0.1 und 0.3 mm eingestellt werden.

Detektor

Nach Verlassen des elektrostatischen Analysators können die Ionen mit einem "off-axis"-Detektor (*Figur 2.13*) nachgewiesen werden. Die Konversionselektrode wird dazu auf ein Potential zwischen -5'000 und -12'000 V gelegt. Der gegenüberliegende kontinuierliche Sekundärelektronenervielfacher ("continuous dynode electron multiplier", CDEM) wird mit einer Spannung von -1'300 V betrieben. Das Signal wird im Einschub BDF (Gleichstromverstärker) des CH5-DF-Massenspektrometers verstärkt.

2.2.2. Durchführung der Messungen

MS/MS-Experimente

msp 8103 unit

Zur Durchführung von MS/MS-Experimenten ist das CH5-DF-Massenspektrometer mit einer "linked scan unit" (msp 8103, [73]) ausgerüstet, welche folgende Experimente ermöglicht:

- selective parent ion search
- daughter ion search
- constant neutral loss
- metastable peak matching

Für die Aufnahme von MIKE-Spektren wird Helium als Kollisionsgas eingesetzt. Der Druck in der Kollisionszelle wird so eingestellt, dass der Ionenstrom des gewählten Fragmentes auf einen Drittel des ursprünglichen Wertes abnimmt.

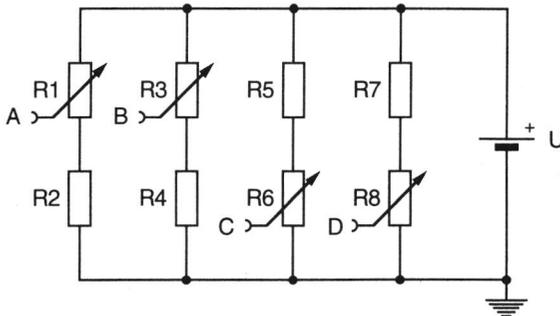
Einschuss von Ionen in die Penning-Ionenquelle

Idee

In der Quelle des CH5-DF-Massenspektrometers erzeugte Ionen werden in ein in der Penning-Ionenquelle erzeugtes Plasma (Argon oder Helium) eingeschossen und die entstehenden Produkte mit dem Quadrupol-Massenfilter analysiert.

Spannungsversorgung

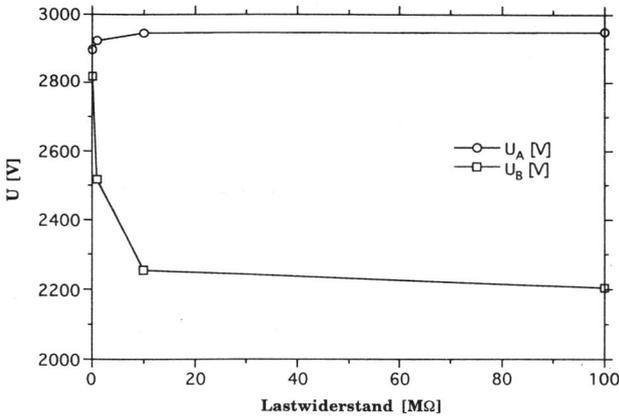
Um das in der Penning-Ionenquelle erzeugte Plasma auf ein beliebiges Potential legen zu können, wurde ein geeigneter Spannungsteiler gebaut (*Figur 2.11*). Die Spannungen an Anode, Kathode und Ionenquellengehäuse können damit im Bereich von 0 bis 3'000 V gewählt werden.



Figur 2.11 Schaltbild des Spannungsteilers für die Penning-Ionenquelle. A, B Anode und Kathode, C Ionenquellengehäuse, D Reserve. $R_1 = 2 \text{ M}\Omega$, $R_2 = 1.8 \text{ M}\Omega$, $R_3 = 2 \text{ M}\Omega$, $R_4 = 1.8 \text{ M}\Omega$, $R_5 = 1.8 \text{ M}\Omega$, $R_6 = 2 \text{ M}\Omega$, $R_7 = 1.8 \text{ M}\Omega$, $R_8 = 2 \text{ M}\Omega$, $U = 3'000 \text{ V}$.

Mit dem Simulationspaket SPICE [74] wurden die zu erwartenden Betriebsbedingungen simuliert. Die hohen Spannungen führen bereits bei kleinen Stromstärken zu hohen Verlustleistungen, der entnommene Strom muss deshalb möglichst tief gehalten werden. Der Lastwiderstand der Penning-Ionenquelle ist in der Regel grösser als $10 \text{ M}\Omega$, unter typischen Betriebsbedingungen ($U = 750 \text{ V}$, $I = 20 \mu\text{A}$) beträgt er etwa $40 \text{ M}\Omega$. Das Verhalten des Spannungsteilers unter Belastung ist in *Figur 2.12* ersichtlich. Sinkt der Lastwiderstand unter $10 \text{ M}\Omega$, so

nimmt die Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode ($U_A - U_B$) rasch ab und die Entladung erlischt.



Figur 2.12 Simulation der Spannungen an Anode und Kathode (U_A und U_B) bei verschiedenen hohen ohmschen Lasten ($R = 0.1, 1, 10$ und $100 \text{ M}\Omega$). Die Widerstände R1-R8 sind so gewählt, dass die Anode auf 2'950 V und die Kathoden auf 2'200 V liegen. Bei einem Lastwiderstand von 10 MΩ beträgt die Verlustleistung 9.53 W.

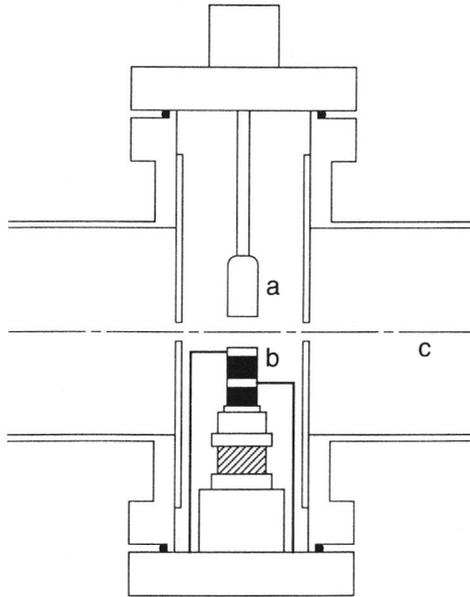
Vorgehen bei der Messung

Die Probe wird über eine Schubstange in die Quelle des CH5-DF-Massenspektrometers eingeführt und mit Elektronen von 70 eV Energie ionisiert. Der Magnet des CH5-DF-Massenspektrometers wird auf die Masse des Ions eingestellt, welches ins Plasma der Penning-Ionenquelle eingeschossen werden soll. Die Ionen werden nach Verlassen des elektrostatischen Analysators mit dem "off-axis"-Detektor erfasst und das Signal auf maximale Intensität abgeglichen. Die Spannungen am "off-axis"-Detektor werden abgeschaltet, worauf die Ionen durch die Penning-Ionenquelle, das Quadrupol-Massenfilter und den elektrostatischen Deflektor zum zweiten Detektor gelangen können. Das Quadrupol-Massenfilter wird auf die Masse der erzeugten Ionen eingestellt und das Potential der hochliegenden Masse auf das Potential der Ionenquelle des CH5-DF-Massenspektrometers angehoben. Die Spannungen an der Bremsoptik und am elektrostatischen Deflektor werden auf maximales Signal optimiert. Nach der Zündung des Plasmas (Argon oder Helium) in der Penning-Ionenquelle können die entstehenden Produkte analysiert werden. Dazu ist es notwendig, die Potentiale der Bremsoptik und des Quadrupol-Massenfilters auf die Energie der Ionen aus dem Plasma abzustimmen, damit die Ionen im Quadrupol-Massenfilter eine Energie von rund 10 eV haben. Die Abstimmung der Energie geschieht wiederum durch Einstellen der Spannung des Hochspannungsnetzteils (HCN 14-3'500, [67]), welches den Spannungsteiler der Ionenoptik versorgt.

2.2.3. Der "off-axis"-Detektor

Aufbau des Detektors

Figur 2.13 zeigt einen Schnitt durch den "off-axis"-Detektor. Der Abstand zwischen dem "continuous dynode electron multiplier" (CDEM) und der optischen Achse beträgt 7.5 mm. Die Konversionselektrode ist von aussen verstellbar, der Abstand von der optischen Achse kann zwischen 9.4 und 3.4 mm eingestellt werden. Eine Umdrehung gegen den Uhrzeiger schiebt die Konversionselektrode 1.0 mm zur optischen Achse hin. Die Golddichtungen an beiden Flanschen wurden durch Dichtungen aus Viton® ersetzt, um die Flansche zum Auswechseln der Konversionselektrode beliebig oft demontieren zu können.



Figur 2.13 "off-axis"-Detektor, Konversionselektrode (a), CDEM (b), optische Achse (c).

Durchführung der Messungen

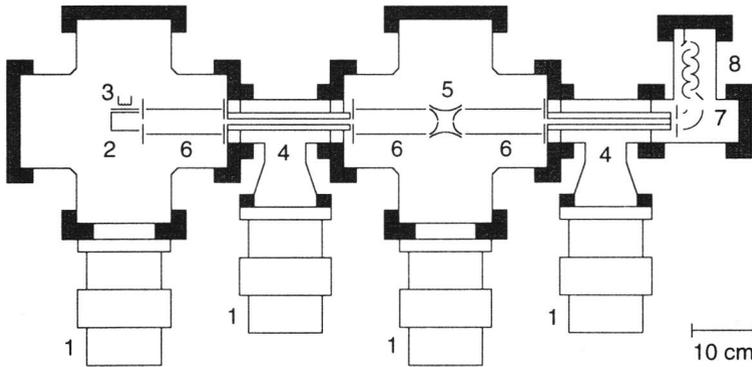
Zur Bestimmung der Charakteristik des Detektors wird das Ion mit $m/z = 28$ (N_2^+ aus Luft) gemessen. Die Spannung an der Konversionselektrode wird in Schritten von 500 V von -3'000 auf -15'000 V erhöht und das Signal des Detektors registriert. Der CDEM wird mit einer Spannung von -1'300 V betrieben. Die Messung wird für verschiedene Abstände der Konversionselektrode von der optischen Achse wiederholt.

2.3. Das Quadrupol-Quistor-Quadrupol-Massenspektrometer

2.3.1. Aufbau

Allgemeines

Figur 2.14 zeigt eine schematische Zeichnung des Quadrupol-Quistor-Quadrupol-Massenspektrometers [75]. Das Gerät besteht aus einer EI/CI-Ionenquelle, gefolgt von einem Quadrupol-Massenfilter, einem Quistor ("ion trap"), einem zweiten Quadrupol-Massenfilter und einem "off-axis"-Detektor.



Figur 2.14 Das Quadrupol-Quistor-Quadrupol-Massenspektrometer. Turbomolekularpumpen (1), Ionenquelle (2), Elektronenquelle (3), Quadrupol-Massenfilter (4), Quistor (5), Ionenoptik (6), elektrostatischer Deflektor (7), Detektor (8) (Zeichnung nach *Kofel et al.* [75]).

Vakuumsystem

Eng gehaltene Durchtrittsöffnungen ($d = 2$ mm) für den Ionenstrahl ermöglichen ein Druckdifferential von $30'000$ zwischen Ionenquelle und Quistor. Vier Turbomolekularpumpen (TPH 240, [63]) mit einem Saugvermögen von je 240 l/s halten einen Druck von 1×10^{-8} mbar im Quistorgehäuse und 8×10^{-8} mbar im Ionenquellengehäuse aufrecht. Die Messung des Drucks in der Ionenquelle erfolgt mit einer Kaltkathoden-Druckmesszelle (IKR 020, [63]), der Druck im Quistor wird mit einer Bayard-Alpert-Druckmesszelle (IMR 132, [63]) bestimmt.

Ionenquelle

Die kombinierte EI/CI-Ionenquelle wird mit einer Elektronenenergie von 70 eV betrieben. Als Filament dient ein Rheniumband (0.05×0.4 mm), die Temperatur der Quelle beträgt 70°C . Gasförmige Proben gelangen über ein Dosierventil (UDV 035, [63]) in die Ionenquelle. Flüssige Substanzen werden über eine Schub-

stange mit Golddüse, feste Substanzen über eine konventionelle Schubstange in die Ionenquelle eingeführt. Im Gegensatz zum CH5-DF-Massenspektrometer wird die Ionenquelle beim Quadrupol-Quistor-Quadrupol-Massenspektrometer in der Regel gepulst betrieben. Der Elektronenstrahl zur Ionisierung der Probe kann mittels eines feinen Drahtgitters ein- und ausgeschaltet werden.

Analysator

Der Analysator besteht aus zwei Quadrupol-Massenfiltern (QMA 400, [63]) und einem Quistor [76]. Drei Hochfrequenzgeneratoren (QMH 410-2, [63]) liefern die notwendigen Spannungen. Der Quistor verfügt über zwei Einlasskapillaren für flüssige und gasförmige Proben mit jeweils einem Dosierventil (UDV 035, [63]). Eine der beiden Kapillaren dient der Zufuhr von Helium (Reinheit: 99.99990 %) zur Erhöhung der Effizienz der Ionenspeicherung. Durch die zweite Kapillare kann eine Substanz, deren Wechselwirkungen mit den gespeicherten Ionen beobachtet werden soll (Ion-Molekül Reaktionen), in den Quistor eingelassen werden. Der Quistor (Feldradius $r_0 = 1$ cm, $z_0 = 0.707$ cm) wird im "mode II" betrieben [23], dazu wird die Hochfrequenz ($f = 1.3$ MHz, $V = 370$ V) an die Ringelektrode angelegt. Das Potential des Hochfrequenzgenerators und der Endplatten des Quistors kann der Energie der injizierten Ionen angepasst werden. Durch einen kurzen Spannungspuls auf die hintere Endplatte des Quistors werden die gebildeten Reaktionsprodukte nach einer exakt definierten Zeit (Reaktionszeit) aus dem Quistor extrahiert, im zweiten Quadrupol-Massenfilter analysiert und im Detektor nachgewiesen.

Detektor

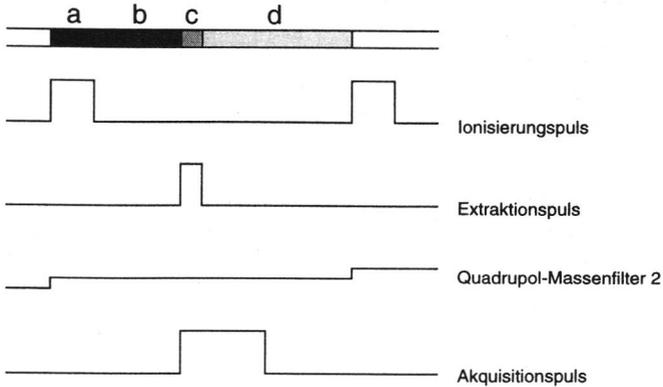
Nach Ablenkung um 90 Grad werden die Ionen mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV 217, [63]) detektiert und verstärkt (QME 311, Messbereich 10^{-5} bis 10^{-13} A, [63]). Das Signal kann mit einem digitalen Speicheroszilloskop (Modell 1604, [70]) betrachtet werden. Die anfallenden Messdaten werden gleichzeitig mit einem Personal Computer (PC/AT-286) der mit einer Signalprozessorkarte (TMS320C25, [77]) ausgerüstet ist, akquiriert.

Steuerung der Experimente

Ein typisches Experiment besteht aus 4 Schritten:

- Einschossen von Ionen in den Quistor (Ionisierung)
- Abschalten der Ionenquelle (Reaktion)
- Extraktion der Ionen aus dem Quistor (Extraktion)
- Analyse der extrahierten Ionen (Akquisition)

Figur 2.15 zeigt schematisch die zugehörige Pulssequenz. Die Zufuhr von Ionen aus der Ionenquelle in den Quistor (Phase a) wird unterbrochen (Ende des Ionisierungspulses, typisch 10 ms). Die Ionen werden im Quistor gespeichert (Reaktionszeit, Phase b, typisch 100 ms). Ein negativer Spannungspuls (Extraktionspuls, typisch 0.1 ms, Phase c) auf die hintere Endkappe des Quistors extrahiert nach Ablauf der Reaktionszeit alle Ionen aus dem Quistor.



Figur 2.15 Ablauf eines typischen Experiments auf dem Quadrupol-Quistor-Quadrupol-Massenspektrometer. Ionisierungsphase (a), Reaktionsphase (b), Extraktionsphase (c), Delay (d).

Die aus dem Quistor ausgepulsten Ionen werden detektiert (Akquisitionspuls) und bis zum Beginn des nächsten Zyklus eine kurze Pause (Delay, Phase d) eingelegt. Nach jedem Schritt wird das Quadrupol-Massenfilter hinter dem Quistor um 0.1 Masseneinheiten hochgestellt und das Experiment solange wiederholt, bis der ganze Massenbereich abgearbeitet worden ist. Das Spektrum kann als Hüllkurve dargestellt oder in ein Linienspektrum umgewandelt werden. Ein mikroprozessorgesteuerter Pulsgenerator [78] erzeugt die Pulssequenzen für Ionisierung, Reaktion, Extraktion und Delay. Steuerung und Akquisition werden vom Personal Computer übernommen [79].

2.3.2. Durchführung der Messungen

Die Elektronik wird eingeschaltet, die benötigten Gase und Proben angeschlossen und die Einlasssysteme durch mehrmaliges Spülen von noch vorhandener Luft befreit. In der Ionenquelle wird der gewünschte Druck eingestellt (1×10^{-6} mbar) und das Filament eingeschaltet. Der Quistor wird bis zu einem Druck von 1×10^{-3} mbar mit Helium gefüllt. Das erste Quadrupol-Massenfilter wird auf die Masse des zu untersuchenden Ions eingestellt. Pulssequenz und Akquisitionsprogramm werden gestartet und Pulssequenz und Ionenoptik optimiert.

3. Resultate und Diskussion

Dieses Kapitel umfasst die Resultate der Messungen mit der Penning-Ionenquelle, dem CH5-DF-Massenspektrometer und dem Quadrupol-Quistor-Quadrupol-Massenspektrometer.

3.1. Penning-Ionenquelle

Im ersten Teil dieses Abschnitts werden die physikalischen Eigenschaften der Penning-Ionenquelle diskutiert. Im zweiten Teil wird im Detail auf die durchgeführten Messungen eingegangen, welche die analytischen Möglichkeiten der Penning-Ionenquelle demonstrieren.

3.1.1. Physikalische Eigenschaften

Potentialverhältnisse

Grundlagen

Das Potential Φ in der Penning-Ionenquelle lässt sich näherungsweise wie folgt beschreiben (in Zylinderkoordinaten, r_0 = Radius des Zylinders, z_0 = Abstand vom Mittelpunkt des Zylinders zu den Endplatten)

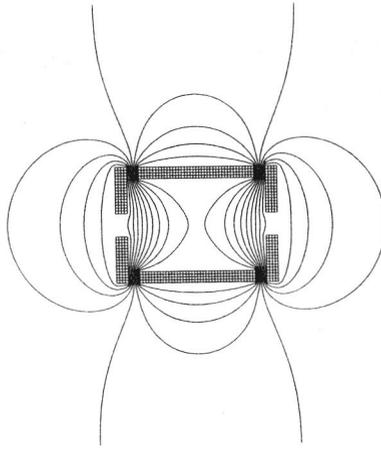
$$\Phi(r, z) = V_0 + V \left(\frac{2z_0^2}{2z_0^2 + r_0^2} \right) + \frac{V}{2z_0^2 + r_0^2} (r^2 - 2z^2) \quad (3.1)$$

Die Komponenten des elektrischen Feldes in r - und in z -Richtung erhält man durch Bildung des Gradienten

$$E_r = -\frac{\partial\Phi(r, z)}{\partial r} = -\frac{2V}{2z_0^2 + r_0^2} r \quad (3.2)$$

$$E_z = -\frac{\partial\Phi(r, z)}{\partial z} = \frac{4V}{2z_0^2 + r_0^2} z \quad (3.3)$$

Figur 3.1 zeigt den Verlauf der Äquipotentiallinien, berechnet mit dem Programmpaket SIMION [41] unter Berücksichtigung der exakten Geometrie der Penning-Ionenquelle. Die Ringelektrode befindet sich auf einem Potential von 1'000 V, die Endplatten liegen auf Masse. Das Potential im Zentrum der Penning-Ionenquelle beträgt rund 909 V. In axialer Richtung sinkt das Potential von 909 V auf 0 V ab und steigt in radialer Richtung von 909 V auf 1'000 V an.



Figur 3.1 Potential in der Penning-Ionenquelle (Äquipotentiallinien 100 V), Ringelektrode (waagrecht) 1'000 V, Endplatten (senkrecht, mit Bohrung) 0 V, Potential im Zentrum 909 V.

Produktion positiver und negativer Ionen

Die Penning-Ionenquelle kann im positiven oder im negativen Modus betrieben werden.

- Zur Produktion *positiver* Ionen werden die Endplatten auf Masse und die Ringelektrode auf 500 bis 1'800 V gelegt.
- Zur Produktion *negativer* Ionen werden die Endplatten auf -500 bis -1'800 V und die Ringelektrode auf Masse gelegt.

Extraktion positiver und negativer Ionen

Die Ionen können die Penning-Ionenquelle in *axialer Richtung* durch zwei Bohrungen in den Endplatten verlassen.

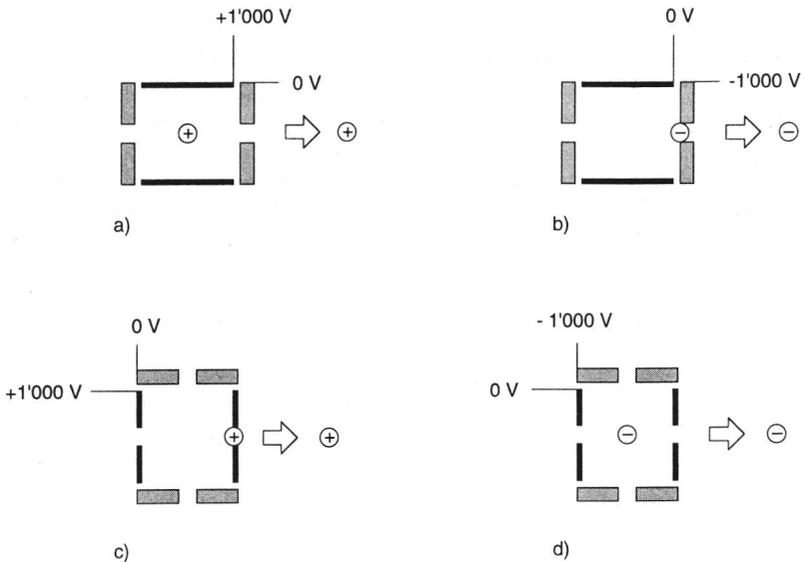
- Ein *positives* Ion, das im Innern der Penning-Ionenquelle entsteht, wird in *axialer* Richtung gegen Masse beschleunigt (positiver Modus).
- Ein *negatives* Ion, das im Innern der Penning-Ionenquelle entsteht, wird in *radialer* Richtung gegen Masse beschleunigt (negativer Modus).

Diese Aussagen gelten für Ionen aus dem Innern der Penning-Ionenquelle. Erfolgt die Ionisierung nahe bei den Austrittsöffnungen, so können im ersten Fall auch negative, im zweiten Fall auch positive Ionen die Penning-Ionenquelle verlassen. Diese Tatsache lässt sich durch Messung der Energie der Ionen nachweisen. *Tabelle 3.1* zeigt die Mittelwerte der gemessenen Energien für negative und positive Ionen.

Positive Ionen haben eine Energie, die rund 64% unter dem durch das Potential der Ringelektrode gegebenen Maximalwert liegt. Die Ionisierung erfolgt demnach in einem Abstand von der Ringelektrode bei deutlich tieferem Potential.

Die Energie der negativen Ionen hingegen beträgt rund 98% der maximal möglichen Energie. Daraus folgt, dass die Ionisierung in unmittelbarer Nähe der Endplatten erfolgen muss. Negative Ionen, die im Innern der Entladungszelle entstehen, werden radial zur Ringelektrode hin beschleunigt und können die Penning-Ionenquelle nicht verlassen. Dies bestätigt die oben gemachte Aussage, dass die beobachteten negativen Ionen aus dem Bereich der Endplatten stammen.

Um auch negative Ionen aus dem Innern der Penning-Ionenquelle extrahieren zu können, wurde diese nach Durchführung des grössten Teils der beschriebenen Versuche umgebaut. Dazu wurde ein Loch mit 4 mm Durchmesser senkrecht zur Achse des Zylinders gebohrt und die ganze Anordnung um 90 Grad gedreht. Die in radialer Richtung beschleunigten negativen Ionen können die Entladungszelle durch die neu angebrachte Bohrung in radialer Richtung verlassen. Diese geänderte Anordnung wird im folgenden als "modifizierte Penning-Ionenquelle" (siehe *Figur 3.2*) bezeichnet.



Figur 3.2 Betriebsarten der Penning-Ionenquelle und Ort der Ionisation. Produktion positiver Ionen (a), Produktion negativer Ionen (b), Produktion positiver Ionen mit der modifizierten Penning-Ionenquelle (c), Produktion negativer Ionen mit der modifizierten Penning-Ionenquelle (d).

Penning-Ionenquelle

Modus	Polarität der Ionen	Energie [%]	Bildungsort
positiv	positiv	64	Innenraum
negativ	negativ	98	nahe bei Kathoden

Tabelle 3.1 Energie und Bildungsort der Ionen aus der Penning-Ionenquelle. Die Energie ist als Prozentsatz der durch das angelegte Potential maximal möglichen Energie angegeben.

Für die modifizierte Penning-Ionenquelle sind die Verhältnisse gerade umgekehrt. Aus den Werten in *Tabelle 3.2* geht hervor, dass nun die positiven Ionen aus der Randzone, die negativen Ionen hingegen aus dem Innern der Penning-Ionenquelle stammen.

Modifizierte Penning-Ionenquelle (um 90 Grad gedreht)

Modus	Polarität der Ionen	Energie [%]	Bildungsort
positiv	positiv	96	nahe bei Anode
negativ	negativ	33	Innenraum

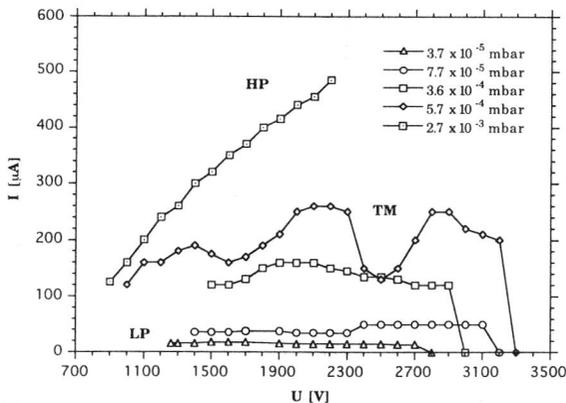
Tabelle 3.2 Energie und Bildungsort der Ionen aus der modifizierten Penning-Ionenquelle. Die Energie ist als Prozentsatz der durch das angelegte Potential maximal möglichen Energie angegeben.

Potentialverhältnisse unter Berücksichtigung des Plasmas

Das in *Figur 3.1* gezeigte Potential gilt nur für ein ungestörtes elektrisches Feld. Der Raum in der Penning-Ionenquelle wird nach der Zündung der Entladung teilweise von einem Plasma eingenommen; das mit SIMION [41] berechnete Potential gilt deshalb nur in nullter Näherung. Die Energie der positiven Ionen aus dem Inneren der Penning-Ionenquelle beträgt etwa 64% des maximal möglichen Wertes, dies obwohl das Potential im Zentrum über 90% des Potentials der Ringelektrode beträgt. *Helmer* und *Jepsen* [57] erklären die tiefe Energie der Ionen dadurch, dass die im Bereich der Längsachse der Zelle eingefangenen Elektronen aufgrund ihrer Raumladung das Potential des Plasmas senken ("space-charge depression"). Die beiden Autoren fanden für die Energie der Ionen etwa einen Drittel des maximal möglichen Wertes. Weitere Arbeiten zu diesem Thema wurden von *Nagy* [80] (Energiespektrum einer Penning-Ionenquelle) und *Jepsen* [58] ("space-charge depression") durchgeführt. Eine allgemeine Behandlung der Physik des Plasmas in der Penning-Zelle findet sich bei *Schuurman* [56].

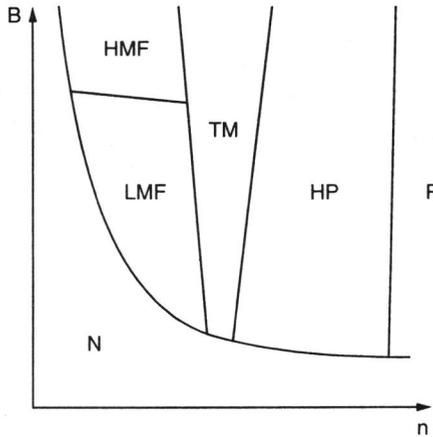
Verlauf von I/U in Abhängigkeit des Drucks

Um das Verhalten der Entladung in der Penning-Ionenquelle zu charakterisieren, wurde die Abhängigkeit des Entladungsstroms von der angelegten Spannung bei verschiedenen Drücken gemessen. *Figur 3.3* zeigt die für Argon erhaltenen Strom/Spannungskurven.



Figur 3.3 I/U für Argon in Abhängigkeit des Drucks, “high pressure mode” (HP), “transition mode” (TM), “low pressure mode” (LP).

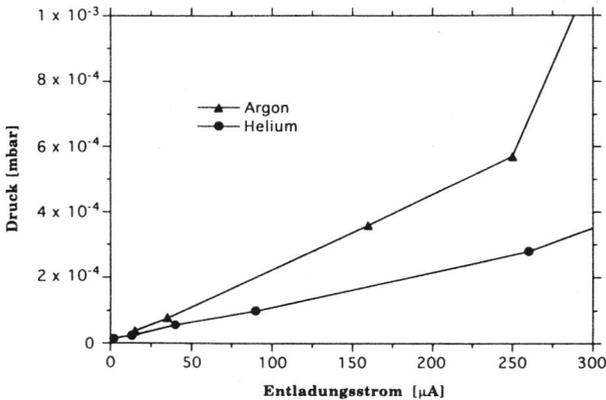
Figur 3.3 zeigt die Existenz von drei Entladungsmodi. Bis zu einem Druck von 5×10^{-4} mbar ist der Entladungsstrom von der angelegten Spannung nur in geringem Masse abhängig (“low pressure mode”, LP). Zwischen 5×10^{-4} mbar und 1×10^{-3} mbar wird ein Grenzgebiet mit instabilem Verhalten durchlaufen (“transition mode”, TM). Steigt der Druck über 1×10^{-3} mbar, so nimmt der Entladungsstrom linear mit der angelegten Spannung zu (“high pressure mode”, HP). Die maximal erreichte Leistung im “high pressure mode” beträgt 1.26 W ($U = 1800$ V, $I = 700$ μA). *Schuurman* [56] beschreibt unter zusätzlichem Einbezug der magnetischen Feldstärke als Parameter das Auftreten von fünf verschiedenen Entladungsmodi in einer Penning-Zelle mit vergleichbarer Geometrie (siehe *Figur 3.4*). Je nach Intensität des magnetischen Feldes bezeichnet *Schuurman* den “low pressure mode” (LP) entweder als “high magnetic field” (HMF) oder “low magnetic field mode” (LMF). Die Grenze zwischen den beiden Modi liegt bei einer magnetischen Feldstärke B von 0.05 bis 0.1 T. Der beobachtete “low pressure mode” (LP) entspricht im Fall der Penning-Ionenquelle ($B = 0.9$ T) dem von *Schuurman* [56] beschriebenen “high magnetic field mode” (HMF).



Figur 3.4 Entladungsmodi nach Schuurman [56]. Magnetische Feldstärke (B), Teilchendichte (n), "high magnetic field mode" (HMF), "low magnetic field mode" (LMF), "transition mode" (TM), "high pressure mode" (HP), "highest pressure mode" (P), "no discharge" (N).

Verlauf von p/I bei konstanter Spannung

In einer Penning-Entladung wächst der Strom bei konstanter Spannung bis zu einer bestimmten oberen Grenze über mehrere Größenordnungen linear mit dem Druck. Diese Eigenschaft konnte auch bei der Penning-Ionenquelle nachgewiesen werden. Figur 3.5 zeigt die p/I Kurven für Argon und Helium. Der lineare Bereich reicht bis etwa 3×10^{-4} mbar.



Figur 3.5 Abhängigkeit des Entladungsstroms vom Druck bei konstanter Spannung für Argon (2'000 V) und Helium (1'200 V).

Energie der Ionen

Messmethoden

Zur Messung der Ionenenergie wurden zwei Verfahren eingesetzt:

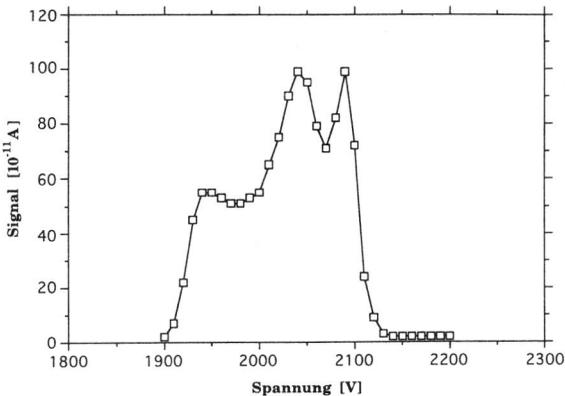
- Energieanalyse mit dem elektrostatischen Deflektor
- Energieanalyse mit Hilfe der Bremsoptik

Zur Bestimmung der Ionenenergie mit dem elektrostatischen Deflektor wird der innere Sektor des Deflektors auf Masse gelegt und der äussere Sektor mit dem positiven Pol eines regelbaren Hochspannungsnetzteils verbunden. Die Energie der Ionen, welche den elektrostatischen Deflektor passieren können, ist proportional zu der angelegten Spannung (Ablenkkonstante A).

Zur Energieanalyse mit Hilfe der Bremsoptik wird deren Potential so lange erhöht, bis die Transmission auf Null zurückgeht. Mit dieser Methode lässt sich eine obere Grenze für die Energie der Ionen abschätzen.

Kalibrierung

Als Standard dient das Ion N_2^+ ($m/z = 28$), erzeugt in der Ionenquelle des CH5-DF-Massenspektrometers. Die an der Quellendurchführung gemessene Beschleunigungsspannung beträgt 2'924 V. Die Ionen gelangen durch die Penning-Ionenquelle, die Bremsoptik und das Quadrupol-Massenfilter zum elektrostatischen Deflektor. *Figur 3.6* zeigt das erhaltene Signal in Abhängigkeit der am elektrostatischen Deflektor angelegten Spannung.



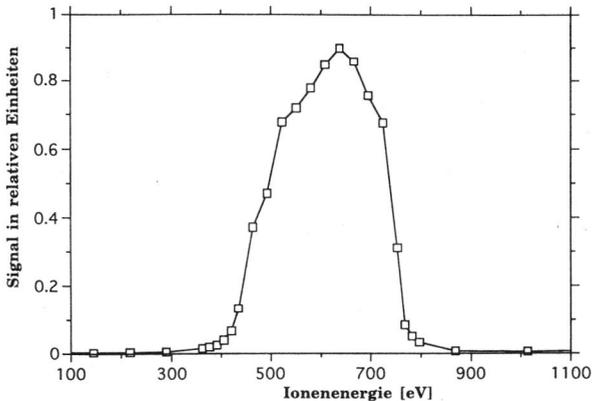
Figur 3.6 Durchlassbereich des elektrostatischen Deflektors für Ionen mit einer Energie von 2'924 eV. Die mittlere Ablenkspannung beträgt 2'020 V.

Der Ionenstrom ist bei einer Spannung am elektrostatischen Deflektor unter 1'900 V und über 2'140 V kleiner als 2×10^{-11} A. Für die angelegte Spannung er-

gibt sich ein Mittelwert von $2'020 \text{ V} (\pm 6\%)$. Daraus resultiert eine Ablenk-konstante $A = 1.45 \pm 0.09 \text{ eV/V}$ für den elektrostatischen Deflektor.

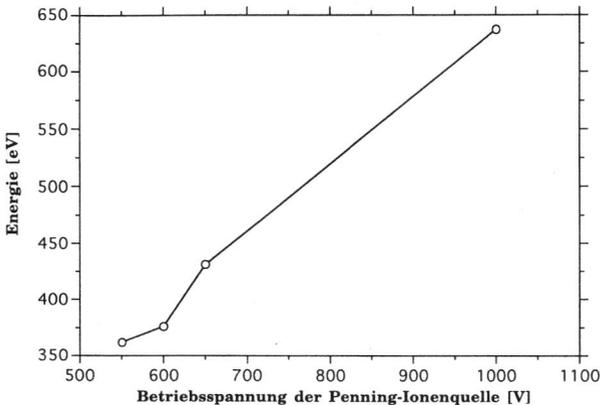
Messung der Energieverteilung

Figur 3.7 zeigt die gemessene Energieverteilung für Ar^+ -Ionen aus der Penning-Ionenquelle bei einer Betriebsspannung von $1'000 \text{ V}$. Die mittlere Energie der Ionen beträgt etwa 640 eV .



Figur 3.7 Energieverteilung von Ar^+ -Ionen aus der Penning-Ionenquelle, $U = 1'000 \text{ V}$, $I = 95 \mu\text{A}$, $p = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mbar}$, Bremsoptik und Quadrupol-Massenfilter liegen auf Masse.

Die mittlere Energie der Ionen wächst linear mit der Betriebsspannung der Penning-Ionenquelle (siehe Figur 3.8).



Figur 3.8 Zusammenhang zwischen der mittleren Energie der Ionen und der Betriebsspannung der Penning-Ionenquelle.

Die von *Helmer* [57] und *Nagy* [80] beschriebenen Energieverteilungen sind deutlich schmaler ($\pm 10\text{-}15\%$ der mittleren Energie) als die für die Penning-Ionenquelle gefundene Energieverteilung ($\pm 35\%$ der mittleren Energie).

Mehrfach geladene Ionen

Im Spektrum von Argon sind neben Ar^+ -Ionen auch Ar^{2+} -, Ar^{3+} - und Ar^{4+} -Ionen nachweisbar. *Baumann et al.* [81] beschreiben eine mit einer zusätzlichen Elektronenquelle ausgerüstete Penning-Ionenquelle, welche mehrfach geladene Argon-Ionen bis Ar^{8+} erzeugt ($U = 800$ bis $5'000$ V, $I = 50$ mA, $p = 1 \times 10^{-3}$ mbar). Für die Penning-Ionenquelle ($U = 780$ V, $I = 15\mu\text{A}$, $p = 8.5 \times 10^{-5}$ mbar) wurden folgende Anteile an mehrfach geladenen Argon-Ionen gefunden: $\text{Ar}^+ = 100\%$ ($m/z = 40$), $\text{Ar}^{2+} = 3\%$ ($m/z = 20$), $\text{Ar}^{3+} = 0.1\%$ ($m/z = 13.3$) und $\text{Ar}^{4+} < 0.003\%$ ($m/z = 10$). Mehrfach geladene Ionen organischer Moleküle konnten nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden, bei hohen Entladungsströmen traten teilweise sehr schwache Signale bei $m/z = 6, 7$ und 8 auf, was auf C^{2+} , N^{2+} und O^{2+} hindeuten könnte. Polyatomare Argon-Ionen (Ar_2^+) konnten nicht nachgewiesen werden.

Sputtering

Nach einigen Betriebsstunden bildeten sich auf der Innenseite der Endplatten konzentrische Kreise in verschiedenen Farben ("sputtering patterns"). Metallionen aus dem Material der Endplatten oder der Magnete (Eisen und Chrom, beziehungsweise Kobalt und Samarium) konnten jedoch im Plasma der Penning-Ionenquelle massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden. Nach einigen Tagen Betriebsdauer wurden feine Metallteilchen ($d < 0.2$ mm) aus abgetragenem Material gefunden. Nach langer Betriebsdauer kam es vor, dass die Spalte zwischen Anode und Kathode (1.5 mm) mit einem Faden aus feinen Metallteilchen, der sich entlang den Feldlinien des magnetischen Feldes bildete, überbrückt wurde.

Instrumentelles

Empfindlichkeit der Ionenquelle

Die Empfindlichkeit einer Ionenquelle ist als Quotient aus dem Ionenstrom I und dem Partialdruck p der Probe (Argon) in der Quelle definiert.

$$S = \frac{I_{\text{Detektor}}}{P_{\text{Quelle}}} \quad (3.4)$$

Der Ionenstrom wurde direkt an der Konversionsdynode des Sekundärelektronenvervielfachers gemessen. Als Probe wurde Argon verwendet. Bei einem Druck p von 2.8×10^{-5} mbar wurde ein Ionenstrom I von 0.383×10^{-8} A erhalten. Daraus ergibt sich eine Empfindlichkeit von 1.4×10^{-4} A/mbar.

Dieser Wert liegt in der gleichen Grössenordnung wie die Empfindlichkeit einer kommerziell erhältlichen Gitter-Ionenquelle für die Restgasanalyse (Gitter-Ionenquelle für QMA 150, Empfindlichkeit 4×10^{-4} A/mbar, [63]).

Verstärkung des Detektors

Der als Detektor eingesetzte Sekundärelektronenvervielfacher (SEV 217, [63]) kann mit einer Spannung bis zu -3'500 V betrieben werden. Die Verstärkung ist bei -3'500 V grösser als 10^8 . Aufgrund der hohen Ionenströme der Penning-Ionenquelle reicht eine Spannung von -1'400 V am Sekundärelektronenvervielfacher in der Regel aus. Die Verstärkung des Detektors wurde bestimmt, indem der Ionenstrom einmal direkt an der Konversionsdynode und anschliessend mit dem Sekundärelektronenvervielfacher bei der entsprechenden Spannung gemessen wurde. Für eine Spannung von -1'050 V wurde eine 50fache, für eine Spannung von -1'400 V eine 1'300fache Verstärkung gemessen. Die erhaltenen Daten stimmen mit den Spezifikationen des Herstellers überein.

Auflösung des Quadrupol-Massenfilters

Das QMA 150 Quadrupol-Massenfilter wird so angesteuert, dass die Breite der Signale über den ganzen Messbereich ($m/z = 0$ bis 511) konstant ist. Dieses Verhalten wird durch Addition einer konstanten negativen Spannung U_0 zum Gleichspannungsanteil U erhalten. Die Arbeitspunkte für verschiedene Massen liegen auf parallelen Geraden, welche die a -Achse des Stabilitätsdiagramms im Abstand $8eU_0 / mr_0^2\Omega^2$ schneiden. Die Arbeitsgeraden für tiefe Massen liegen dabei weiter unten als diejenigen für hohe Massen. Der Abschnitt im stabilen Bereich des Stabilitätsdiagramms ist deshalb für tiefe Massen grösser als für hohe Massen. Daraus resultiert für tiefe Massen eine kleinere Auflösung, dafür ist die Breite der Signale über den gesamten Messbereich konstant. Die aus dem Spektrum bestimmte Auflösung ist deshalb abhängig von der Masse. Typische Werte (Spektrum von Dimethylsulfoxid, positive Ionen) sind: $R_{50\%} = 108$ (bei $m/z = 45$), $R_{50\%} = 151$ (bei $m/z = 63$) und $R_{50\%} = 171$ (bei $m/z = 78$). Die Auflösung ist abhängig von der Energie der Ionen im Quadrupol-Massenfilter, das Optimum liegt bei einer Energie von etwa 10 eV.

Diskussion

Die zur Charakterisierung der Penning-Ionenquelle durchgeführten Versuche bestätigen die in der Literatur beschriebenen Beobachtungen. Die von *Schuurman* [56] angegebenen Entladungsmodi konnten bestätigt werden, allerdings konnte der Einfluss des Magnetfeldes mit der vorliegenden Apparatur nicht gemessen werden, da die magnetische Feldstärke nicht verändert werden kann. Das Auftreten einer "space-charge depression" (*Helmer* und *Jepsen* [57]) konnte verifiziert werden, die erhaltenen Werte für die Energie der Ionen liegen deutlich unter dem theoretischen Maximalwert.

Die Energieverteilung der mit der Penning-Ionenquelle erzeugten Ionen ist hingegen, selbst wenn man die begrenzte Auflösung der Energieanalyse berücksichtigt, erheblich breiter als in den von *Nagy* [80] und *Helmer* [57] durchgeführten Experimenten.

Der Einsatz einer Penning-Ionenquelle in der organischen Massenspektrometrie und die Kopplung einer derartigen Ionenquelle mit einem Quadrupol-Massenfilter wurde in der Literatur bislang noch nicht beschrieben. Die Empfindlichkeit der einfach aufgebauten, robusten Penning-Ionenquelle liegt im Bereich kommerziell erhältlicher Ionenquellen.

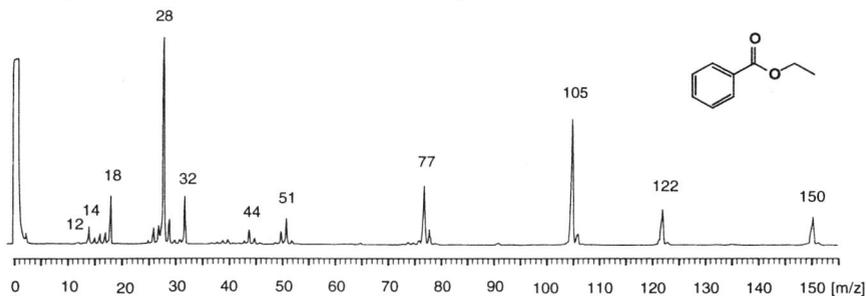
Im nächsten Abschnitt wird die Anwendung dieses Systems zur Untersuchung flüchtiger, organischer Substanzen gezeigt. Dabei wird auf die besonderen Eigenschaften der Penning-Ionenquelle näher eingegangen.

3.1.2. Anwendung und Eigenschaften

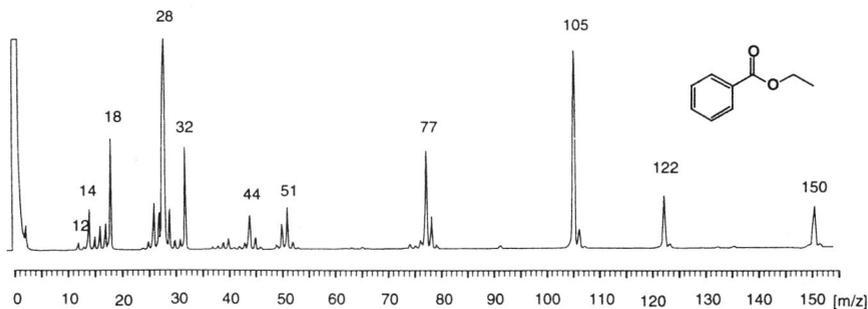
Positive Ionen

Zusammenhang zwischen Fragmentierung und Entladungsstrom

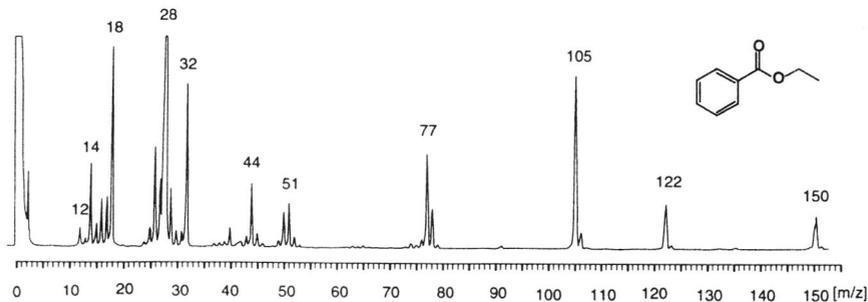
Die Massenspektren von Benzoesäureethylester in *Figur 3.9 - 3.13* wurden mit Entladungsstromstärken von 10 bis 120 μA aufgenommen.



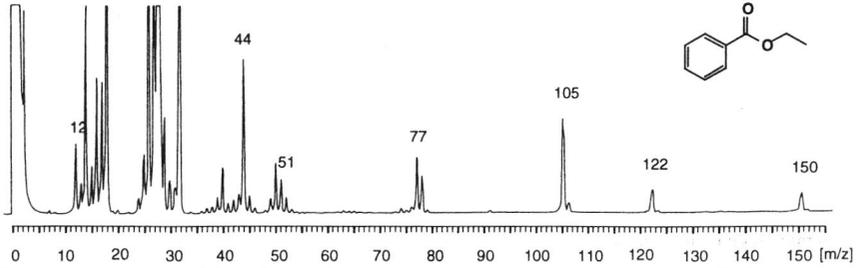
Figur 3.9 Benzoesäureethylester ($M = 150$), positive Ionen, $I = 10 \mu\text{A}$, $U = 555 \text{ V}$, $p = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$.



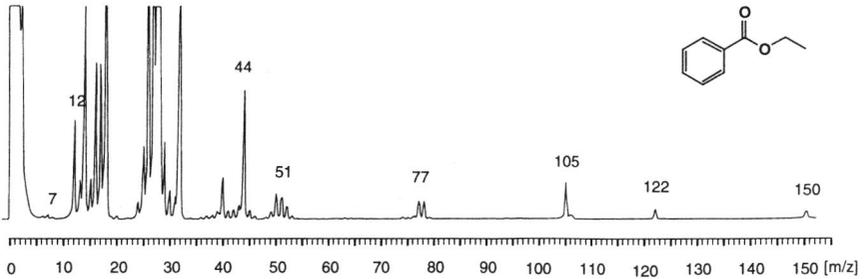
Figur 3.10 Benzoesäureethylester ($M = 150$), positive Ionen, $I = 20 \mu\text{A}$, $U = 593 \text{ V}$, $p = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mbar}$.



Figur 3.11 Benzoesäureethylester ($M = 150$), positive Ionen, $I = 40 \mu\text{A}$, $U = 641 \text{ V}$, $p = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$.

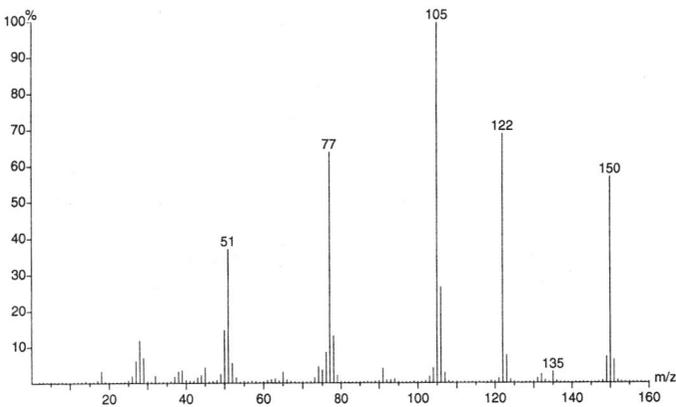


Figur 3.12 Benzoessäureethylester ($M = 150$), positive Ionen, $I = 80 \mu\text{A}$, $U = 868 \text{ V}$, $p = 9.6 \times 10^{-5} \text{ mbar}$.

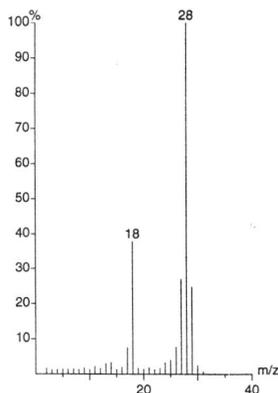


Figur 3.13 Benzoessäureethylester, ($M = 150$), positive Ionen, $I = 120 \mu\text{A}$, $U = 911 \text{ V}$, $p = 8.9 \times 10^{-5} \text{ mbar}$.

Der Vergleich der Spektren zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Art der Fragmentierung vom Entladungsstrom I . Alle Messungen erfolgten mit identischer Verstärkung (Messbereich 10^{-9} A), die Intensitäten der Signale der fünf Spektren sind deshalb direkt miteinander vergleichbar. Zum Vergleich ist in *Figur 3.14* ein konventionelles EI-Spektrum (70 eV) von Benzoessäureethylester, gemessen auf einem CH7-A-Massenspektrometer, gezeigt.



Figur 3.14 Benzoessäureethylester, EI-Spektrum (70 eV), gemessen auf einem CH7-A-Massenspektrometer.



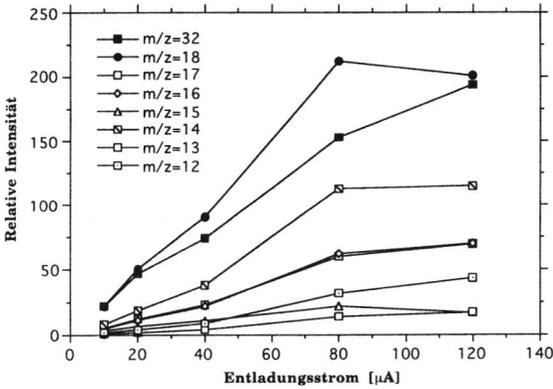
Figur 3.15 Benzoessäureethylester, EI-Spektrum (70 eV), gemessen auf CH7-A, Bereich $m/z = 1$ bis 40.

Die mit der Penning-Ionenquelle bei tiefen bis mittleren Entladungsströmen (10 bis 40 μA) erhaltenen Massenspektren sehen im Bereich $m/z = 40$ bis 160 dem entsprechenden EI-Spektrum (70 eV) sehr ähnlich. Lage und Intensität der Fragmente stimmen überein.

“low mass” und “main” Fragmente

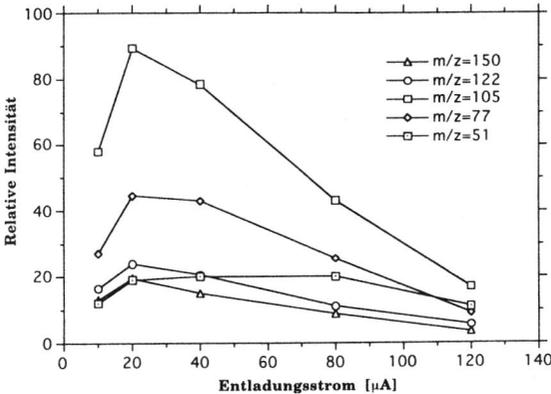
Die Spektren, die mit der Penning-Ionenquelle gemessen wurden, zeigen neben den Fragmenten, die auch im EI-Spektrum vorkommen, zusätzliche Signale im Bereich $m/z = 1$ bis 28.

Ein Ausschnitt aus dem EI-Spektrum von $m/z = 1$ bis 40 (Figur 3.15) zeigt, dass bei EI-Ionisation (70 eV) keine Fragmente im Bereich $m/z = 1$ bis 28 auftreten, die aus der Probe stammen ($m/z = 18$ und $m/z = 28$ stammen aus Wasser bzw. aus Stickstoff). Die im EI-Spektrum vorkommenden Fragmente mit $m/z = 51, 77, 105$ und 122 werden im folgenden als **“main” Fragmente** bezeichnet. Die Intensität der Fragmente zwischen $m/z = 1$ bis 28 in Figur 3.9-3.13, im folgenden als **“low mass” Fragmente** bezeichnet, nimmt mit steigender Entladungsstromstärke stark zu. Das Signal des Ions mit $m/z = 12$ wächst beim Erhöhen der Entladungsstromstärke von 20 auf 120 μA um Faktor 27. Figur 3.16 zeigt den Anstieg der Intensitäten der “low mass” Fragmente in Abhängigkeit des Entladungsstroms. Die höchsten absoluten Intensitäten werden von den Fragmenten mit $m/z = 18$ und 32 erreicht, die stärkste relative Zunahme zeigt das Ion mit $m/z = 12$.



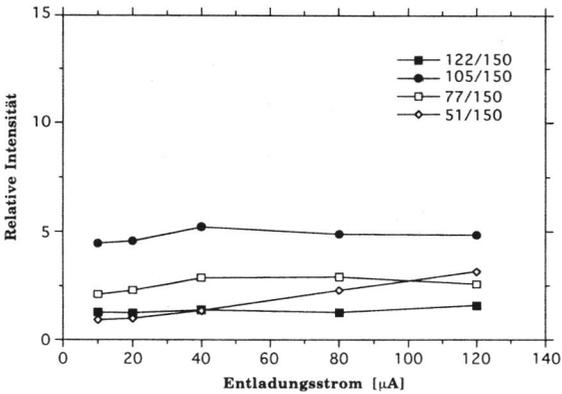
Figur 3.16 Intensität der "low mass" Fragmente in Abhängigkeit des Entladungsstroms.

Betrachtet man die Abhängigkeit der Intensität der "main" Fragmente vom Entladungsstrom, so ergibt sich der in *Figur 3.17* gezeigte Verlauf. Die maximale Intensität der "main" Fragmente erhält man bei einer Entladungsstromstärke von 20 μA. Steigt der Entladungsstrom weiter an, so nehmen die Intensitäten der "main" Fragmente wieder ab (Ausnahme: m/z = 51).



Figur 3.17 Intensität der "main" Fragmente in Abhängigkeit des Entladungsstroms.

Das Verhältnis der "main" Fragmente zum Molekülion (m/z = 150) in Abhängigkeit des Entladungsstroms ist in *Figur 3.18* dargestellt. Der Quotient der Intensitäten der einzelnen "main" Fragmente und der Intensität des Molekülions ist konstant. Das Verhältnis der "main" Fragmente zum Molekülion ist demnach unabhängig vom Entladungsstrom.



Figur 3.18 Verhältnis der Intensität der "main" Fragmente zur Intensität des Moleküions ($m/z = 150$) in Abhängigkeit des Entladungsstroms.

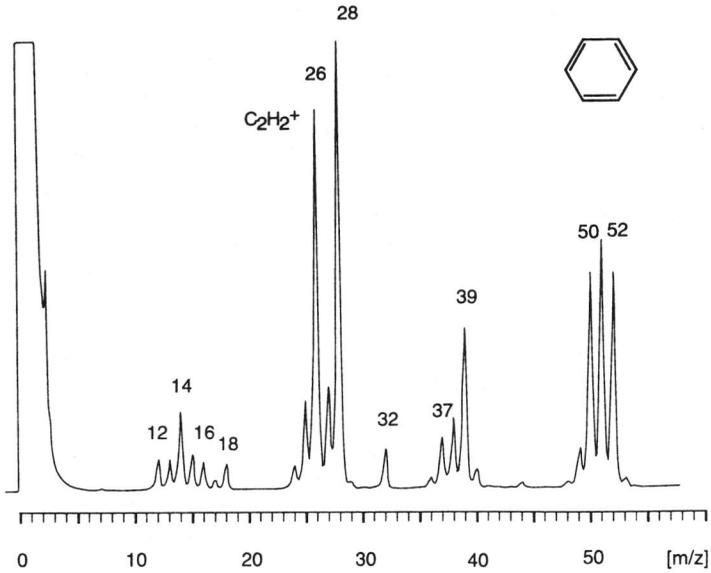
Zusammenfassung

- Die Penning-Ionenquelle liefert bei tiefen bis mittleren Entladungsströmen Massenspektren, die mit den entsprechenden EI-Massenspektren vergleichbar sind.
- Im Bereich $m/z = 1$ bis 28 finden sich Fragmente, die im EI-Massenspektrum nicht vorkommen ("low mass" Fragmente). Die Intensität dieser Signale steigt mit zunehmendem Entladungsstrom stark an.
- Die Intensität der "main" Fragmente ist bei einem Entladungsstrom von $20 \mu\text{A}$ maximal.
- Das Verhältnis der Intensitäten der Hauptfragmente zur Intensität des Moleküions ist unabhängig vom Entladungsstrom.

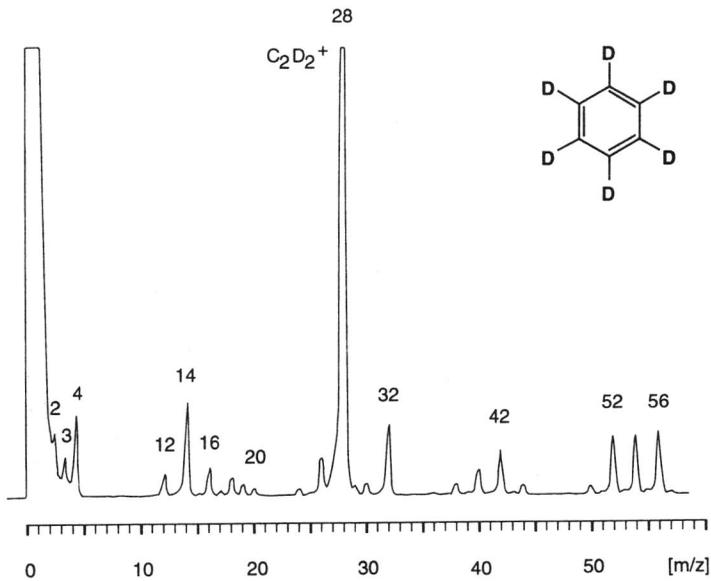
Zuordnung der Fragmente

Benzol und Benzol- d_6

Um die Frage nach der Natur der "low mass" Fragmente zu beantworten, wurden Versuche mit deuterierten Verbindungen durchgeführt. Dabei war es insbesondere von Interesse festzustellen, wie diese Fragmente zusammengesetzt sind und ob sie tatsächlich aus der gemessenen Probe stammen. *Figur 3.19* zeigt einen Ausschnitt eines mit der Penning-Ionenquelle aufgenommen Massenspektrums von Benzol, *Figur 3.20* den selben Ausschnitt eines Massenspektrums von Benzol- d_6 .



Figur 3.19 Benzol, $U = 1'145$ V, $I = 200$ μ A, $p = 6.1 \times 10^{-5}$ mbar, Ausschnitt.



Figur 3.20 Benzol- d_6 , $U = 1'020$ V, $I = 100$ μ A, $p = 4.8 \times 10^{-5}$ mbar, Ausschnitt.

Die beiden Spektren stimmen mit den korrespondierenden EI-Spektren überein, enthalten aber wiederum "low mass" Fragmente. Das tiefste Signal im Spektrum von Benzol liegt bei $m/z = 2$. Im Spektrum von Benzol- d_6 sind Signale bei $m/z = 2$, 3 und 4 sichtbar. Im Bereich $m/z = 10$ bis $m/z = 20$ sind zwischen den Spektren von Benzol und Benzol- d_6 ebenfalls deutliche Unterschiede erkennbar. Im Spektrum von Benzol- d_6 treten zwischen $m/z = 12$ und 20 geradzahlige m/z -Werte (ausser $m/z = 19$) auf, während im Spektrum von Benzol auch ungeradzahlige Werte für m/z vorkommen. Ein weiterer Unterschied ist beim Vergleich der Intensitäten von $m/z = 26$ und $m/z = 28$ in beiden Spektren zu sehen. Im Spektrum von Benzol sind die Signale bei $m/z = 26$ und $m/z = 28$ etwa gleich stark; im Spektrum von Benzol- d_6 findet sich bei $m/z = 28$ ein intensives Signal, das Signal des Ions mit $m/z = 26$ ist hingegen vergleichsweise schwach. Diese Unterschiede lassen sich mit der Annahme, dass es sich bei den "low mass" Fragmenten in der Tat um Fragmente der gemessenen Probe handelt, wie folgt erklären:

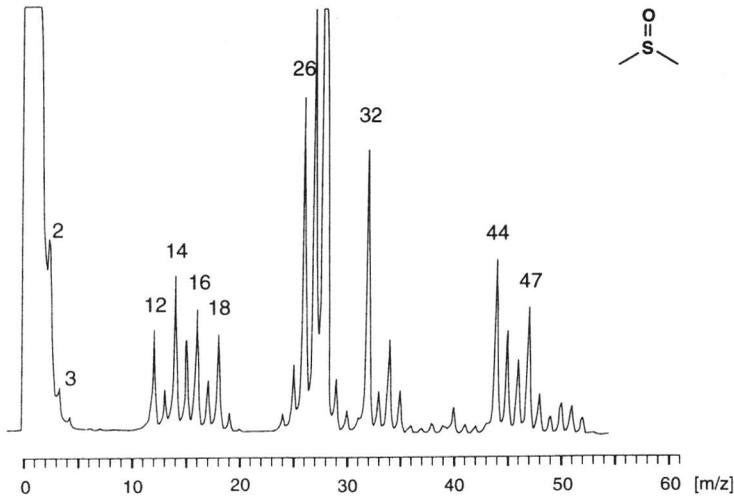
m/z	Benzol	Benzol- d_6	Bemerkungen
2	H_2^+	H_2^+	H_2 aus Untergrund
3	–	HD^+	H_2 aus Untergrund
4	–	D_2^+	
12	C^+	C^+	
13	CH^+	–	
14	CH_2^+	CD^+	
15	CH_3^+	–	
16	O^+	CD_2^+	
17	OH^+	–	
18	OH_2^+	CD_3^+	
19	–	ODH^+	
20	–	OD_2^+	
26	$C_2H_2^+$	–	
28	N_2^+	$C_2D_2^+, N_2^+$	N_2 aus Untergrund

Tabelle 3.3 Zuordnung der "low mass" Fragmente in den Spektren von Benzol und Benzol- d_6 .

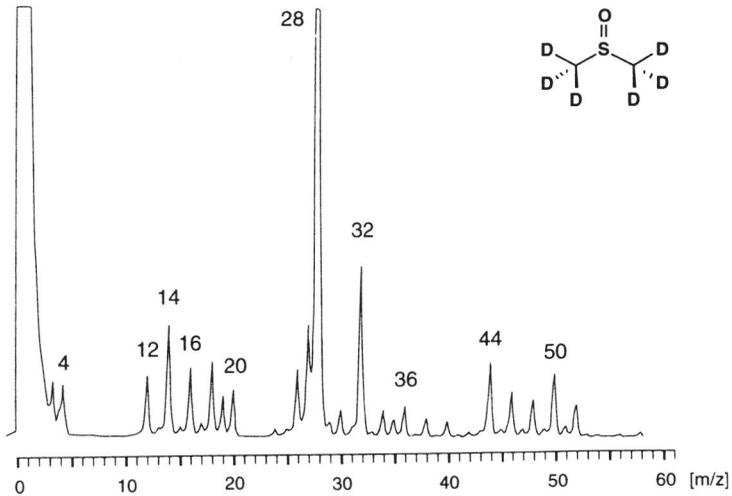
Tabelle 3.3 zeigt die in den Spektren von Benzol und Benzol- d_6 vorkommenden Fragmente. Jedem wasserstoffhaltigen Ion lässt sich ein entsprechendes deuteriumhaltiges Ion zuordnen. Die Art der Fragmentierung, d.h. das Verhältnis der "low mass" Fragmente untereinander ist unabhängig vom Betrag des Entladungsstroms. Die absolute Intensität der Signale nimmt hingegen mit steigendem Entladungsstrom stark zu. Die gleichen Beobachtungen wurden bereits bei den Versuchen mit Benzoesäureethylester gemacht.

Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfoxid-d₆

Ein analoger Versuch mit Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfoxid-d₆ ergab dasselbe Resultat wie das Experiment mit Benzol und Benzol-d₆. Die Gestalt des "low mass" Fragment-Clusters zwischen $m/z = 12$ und $m/z = 20$ ist nur unwesentlich abhängig von der Art der gemessenen Probe. *Figur 3.21* und *Figur 3.22* zeigen einen Ausschnitt aus den erhaltenen Spektren.



Figur 3.21 Dimethylsulfoxid, $U = 1'218$ V, $I = 200$ μ A, $p = 1.4 \times 10^{-4}$ mbar, Ausschnitt.



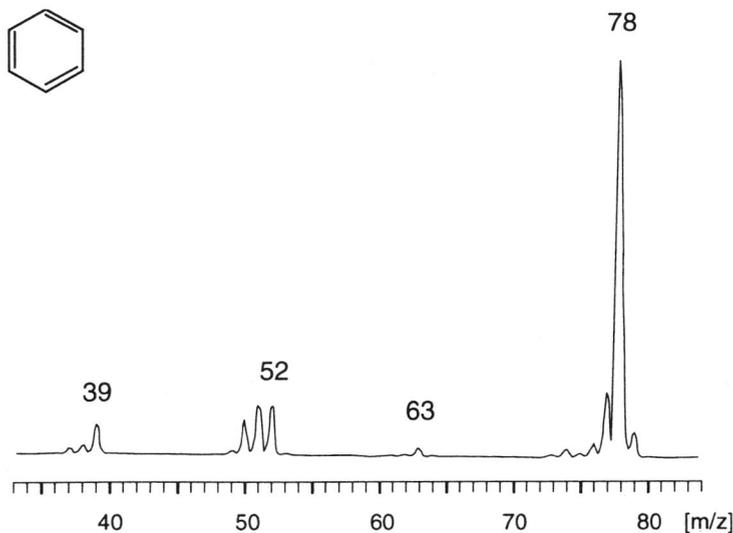
Figur 3.22 Dimethylsulfoxid-d₆, $U = 1'180$ V, $I = 185$ μ A, $p = 1.2 \times 10^{-4}$ mbar, Ausschnitt.

Spektren verschiedener Substanzen

Der folgende Abschnitt enthält einige Beispiele von Massenspektren, die mit der Penning-Ionenquelle gemessen wurden (positive Ionen).

Benzol

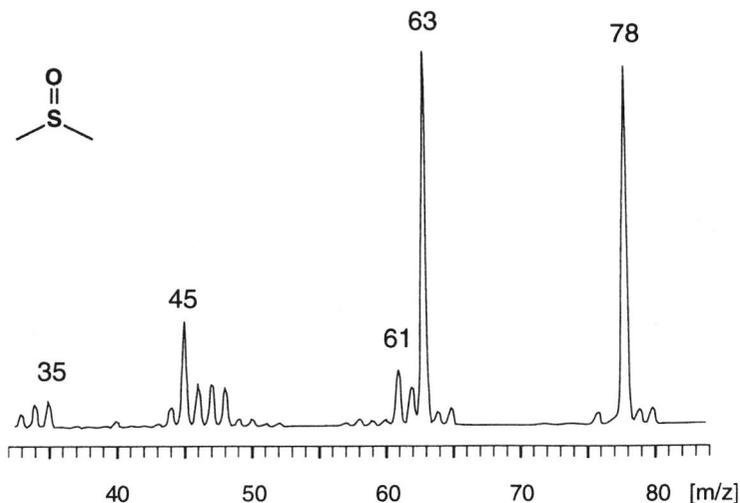
Das Spektrum stimmt ab $m/z = 40$ vollständig mit dem EI-Massenspektrum überein. Die "low mass" Fragmente sind bereits bei einem Entladungsstrom von $16 \mu\text{A}$ vorhanden und bei 20facher Verstärkung des Bereichs zwischen $m/z = 1$ und 28 gut zu sehen. Die Intensitätsverteilung entspricht dem in *Figur 3.19* gezeigten Spektrum. Die Verhältnisse für Benzol- d_6 sind analog.



Figur 3.23 Benzol ($M = 78$), $U = 525 \text{ V}$, $I = 16 \mu\text{A}$, $p = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$.

Dimethylsulfoxid

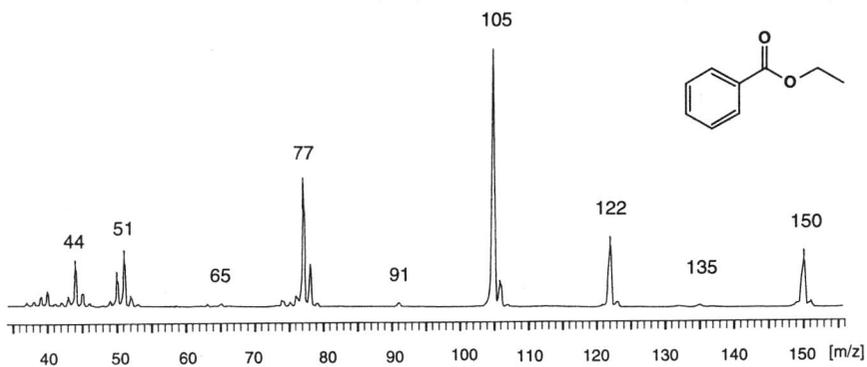
Das Spektrum stimmt ab $m/z = 40$ fast vollständig mit dem EI-Massenspektrum überein. Bei $m/z = 76$ ist ein kleines Signal vorhanden (CS_2), welches im EI-Massenspektrum fehlt. Die Bildung von CS_2 wird später noch genauer dokumentiert (siehe Seite 91).



Figur 3.24 Dimethylsulfoxid ($M = 78$), $U = 562$ V, $I = 10$ μ A, $p = 1.5 \times 10^{-4}$ mbar.

Benzoessäureethylester

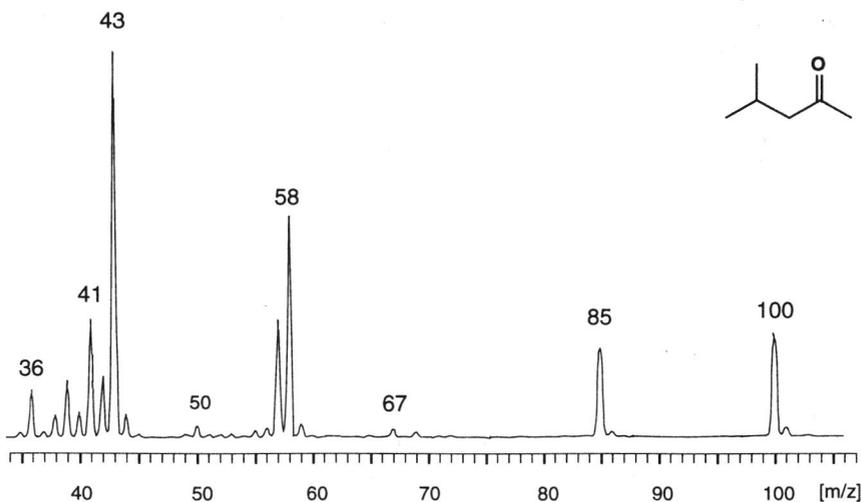
Das Spektrum stimmt ab $m/z = 40$ vollständig mit dem EI-Massenspektrum überein.



Figur 3.25 Benzoessäureethylester ($M = 150$), $U = 593$ V, $I = 20$ μ A, $p = 1.1 \times 10^{-4}$ mbar.

4-Methyl-2-pentanon

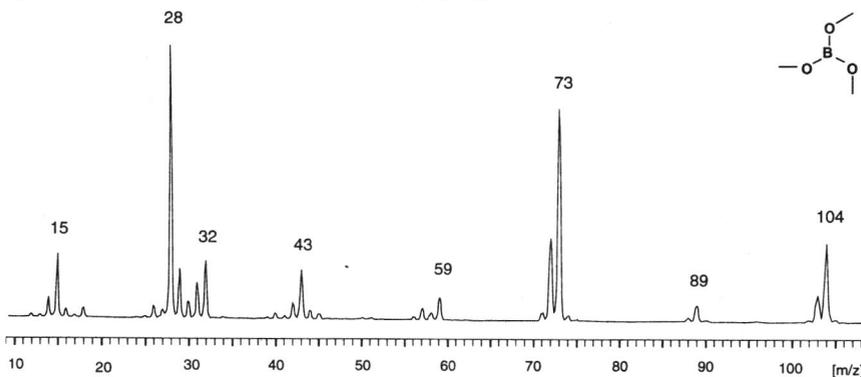
Das Spektrum stimmt ab $m/z = 40$ vollständig mit dem EI-Massenspektrum überein.



Figur 3.26 4-Methyl-2-pentanon ($M = 100$), $U = 511$ V, $I = 10$ μ A, $p = 2.0 \times 10^{-5}$ mbar.

Trimethylborat

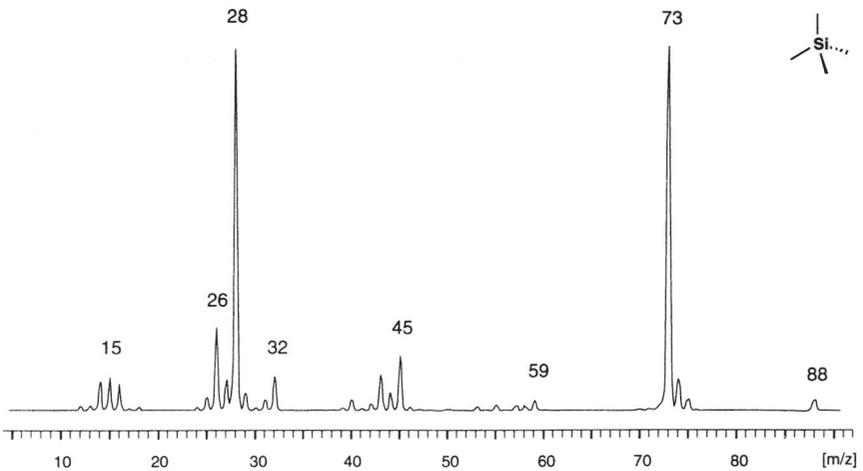
Das Spektrum stimmt ab $m/z = 40$ vollständig mit dem EI-Massenspektrum überein. Im "low mass" Bereich sind bei hoher Verstärkung Signale bei $m/z = 10$ und $m/z = 11$ zu sehen, das Intensitätsverhältnis entspricht dem natürlichen Isotopenverhältnis von Bor ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B} = 20/80$). Das Signal bei $m/z = 15$ ist in diesem Spektrum besonders intensiv (drei Methylgruppen).



Figur 3.27 Trimethylborat ($M = 104$), $U = 607$ V, $I = 11$ μ A, $p = 4.7 \times 10^{-5}$ mbar.

Tetramethylsilan

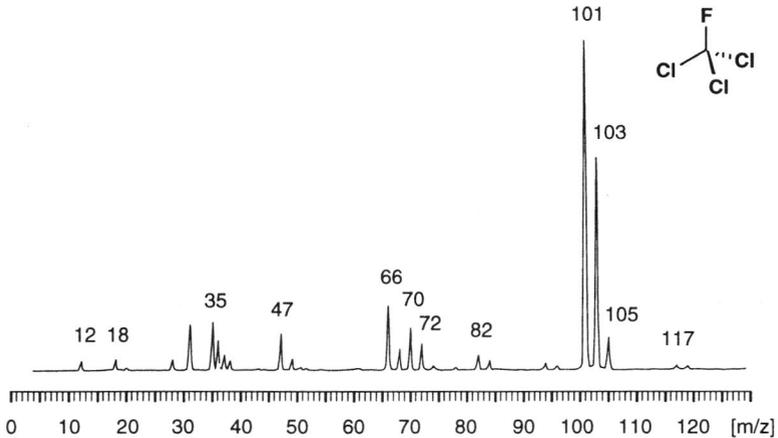
Das Spektrum stimmt ab $m/z = 40$ vollständig mit dem EI-Massenspektrum überein. Das intensivste Signal im "low mass" Bereich liegt auch hier bei $m/z = 15$.



Figur 3.28 Tetramethylsilan ($M = 88$), $U = 714 \text{ V}$, $I = 20 \text{ } \mu\text{A}$, $p = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mbar}$.

Trichlorfluormethan

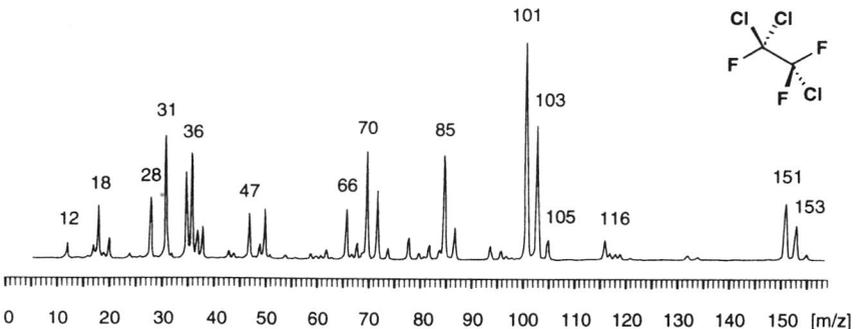
Das Spektrum stimmt ab $m/z = 40$ mit dem EI-Massenspektrum überein, mit Ausnahme der Signale für Cl^+ und Cl_2^+ bei $m/z = 35$ und 37 beziehungsweise $m/z = 70$, 72 und 74 . Die Substanz enthält keinen Wasserstoff, im "low mass" Bereich fehlen deshalb die Signale bei $m/z = 13$, 14 und 15 für CH^+ , CH_2^+ und CH_3^+ . Für C^+ erhält man ein Signal bei $m/z = 12$.



Figur 3.29 Trichlorfluormethan ($M = 136$), $U = 640 \text{ V}$, $I = 20 \mu\text{A}$, $p = 4.4 \times 10^{-3} \text{ mbar}$.

1,1,2-Trichlortrifluoethan

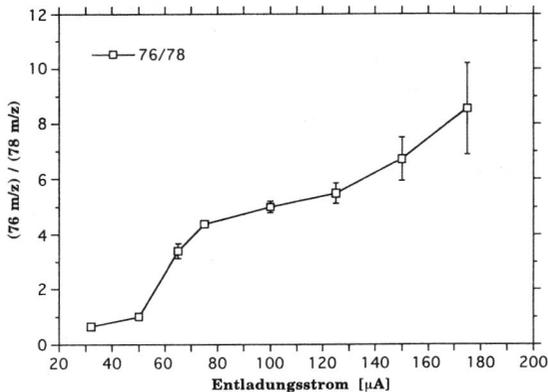
Das Spektrum stimmt ab $m/z = 40$ mit dem EI-Massenspektrum überein, mit Ausnahme der Signale für Cl^+ und Cl_2^+ bei $m/z = 35$ und 37 beziehungsweise $m/z = 70$, 72 und 74 . Die Signale bei $m/z = 13$, 14 und 15 für CH^+ , CH_2^+ und CH_3^+ im "low mass" Bereich fehlen auch hier, da die Substanz keinen Wasserstoff enthält. Für C^+ erhält man ein Signal bei $m/z = 12$.



Figur 3.30 1,1,2-Trichlortrifluoethan ($M = 186$), $U = 825 \text{ V}$, $I = 20 \mu\text{A}$, $p = 4.6 \times 10^{-5} \text{ mbar}$.

Bildung von Kohlenstoffdisulfid aus Dimethylsulfoxid

In den Spektren von Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfoxid- d_6 kann bei $m/z = 76$ ein Signal beobachtet werden, dessen Intensität mit steigendem Entladungsstrom stark zunimmt. Dieses Signal fehlt im EI-Massenspektrum. Das Fragment liegt bei beiden Verbindungen, Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfoxid- d_6 bei $m/z = 76$ und kann deshalb weder Wasserstoff noch Deuterium enthalten. Als Erklärung für diese Beobachtung kommt einzig die Bildung von Kohlenstoffdisulfid (CS_2 , $M = 76$) aus Dimethylsulfoxid beziehungsweise Dimethylsulfoxid- d_6 in Betracht. In *Figur 3.31* ist das Verhältnis von $m/z = 76$ (CS_2^+) zu $m/z = 78$ (M^+ von Dimethylsulfoxid) dargestellt. Bei einem Entladungsstrom von $200 \mu A$ ist das Signal von Kohlenstoffdisulfid rund achtmal grösser als das Signal des Molekülions von Dimethylsulfoxid. Der beobachtete Effekt steht in engem Zusammenhang mit der starken Fragmentierung von Molekülen in der Penning-Ionenquelle. Aus zwei Molekülen Dimethylsulfoxid entsteht im Plasma der Penning-Ionenquelle bei hohen Entladungsströmen ein Molekül Kohlenstoffdisulfid.



Figur 3.31 Bildung von Kohlenstoffdisulfid ($m/z = 76$) aus Dimethylsulfoxid ($m/z = 78$).

Diskussion

EI-Massenspektren liefern im Bereich von $m/z = 1$ bis 28 selten Fragmente der Probe. Mit der Penning-Ionenquelle kann in diesem Massenbereich zusätzliche signifikante Information erhalten werden. Die Fragmentierung zu ein- und mehratomigen Bruchstücken ("Atomisierung") und die Eigenschaft Halogenatome abzuspalten ist für die massenspektrometrische Analyse von Elementen und Isotopen interessant. *Chong und Houk* [3] beschreiben die Fragmentierung organischer Substanzen zu C^+ mittels ICP-MS. Die Penning-Ionenquelle erschliesst dieses Feld bei einem Druck von nur 10^{-5} mbar. Dies ist ein grosser Vorteil gegenüber Methoden wie ICP ("inductively coupled plasma", [2]) und CRI ("chemical reaction interface", [82,83,84]), welche bei Atmosphärendruck arbeiten.

Folgende Beobachtungen belegen die genannten Eigenschaften der Penning-Ionenquelle:

- Identifikation korrespondierender Fragmente durch Vergleich $\text{CH}_x / \text{CD}_x$.
- Moleküle ohne Wasserstoffatome liefern keine Signale für CH^+ , CH_2^+ und CH_3^+ im "low mass" Bereich.
- Umsetzung von Dimethylsulfoxid zu Kohlenstoffdisulfid.

Negative Ionen

Fragmentierung

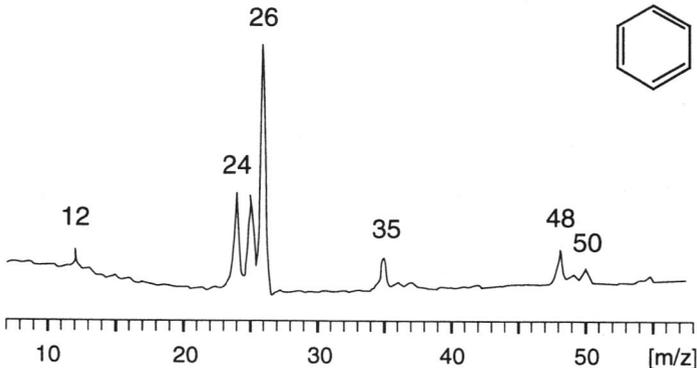
Die Art der Fragmentierung negativer Ionen ist, im Gegensatz zu den bei positiven Ionen gemachten Beobachtungen, vom Entladungsstrom unabhängig. Die Ausbeute negativer Ionen und damit die Empfindlichkeit der Penning-Ionenquelle nimmt mit steigendem Entladungsstrom zu. Die erhaltenen Spektren zeigen eine intensive Fragmentierung, was auf harte Ionisation hindeutet. CHO-haltige Verbindungen liefern alle praktisch identische Spektren mit Signalen bei $m/z = 16$ für O $^-$, $m/z = 24$ für C_2^- , $m/z = 25$ für C_2H^- , $m/z = 48$ für C_4^- und $m/z = 49$ für C_4H^- . Verbindungen mit Halogenen oder leicht ionisierbaren Heteroatomen wie Schwefel oder Bor ergeben Spektren mit intensiven Signalen dieser Atome, das CHO-Gerüst ist nur in Form seiner elementaren Fragmente sichtbar.

Deuterierte Verbindungen

Messungen mit deuterierten Verbindungen dienen zur Zuordnung der erhaltenen Signale. Wiederum wurden Spektren von Benzol und Benzol- d_6 sowie Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfoxid- d_6 miteinander verglichen.

Benzol

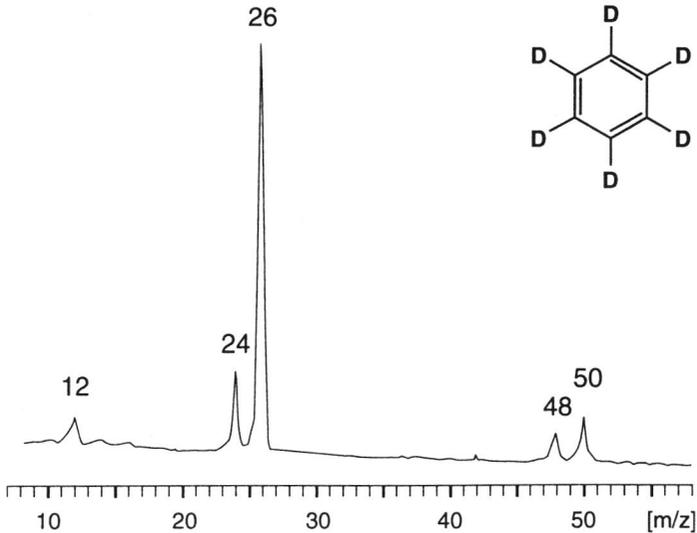
Signale bei $m/z = 12$ (C^-), $m/z = 24$ (C_2^-), $m/z = 25$ (C_2H^-), $m/z = 36$ (C_3^-), $m/z = 48$ (C_4^-), $m/z = 49$ (C_4H^-). Untergrund: $m/z = 26$ (CN^-), $m/z = 35, 37$ (Cl^-).



Figur 3.32 Benzol ($M = 78$), $U = -1'236 \text{ V}$, $I = -195 \mu\text{A}$, $p = 7.1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$.

Benzol-d₆

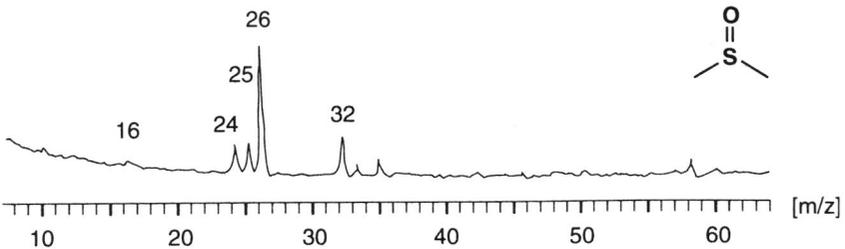
Signale bei $m/z = 12$ (C^-), $m/z = 24$ (C_2^-), $m/z = 26$ (C_2D^-), $m/z = 36$ (C_3^- , sehr schwach), $m/z = 48$ (C_4^-), $m/z = 50$ (C_4D^-). Untergrund: $m/z = 16$ (O^-), $m/z = 26$ (CN^-).



Figur 3.33 Benzol-d₆, ($M = 84$), $U = -1'052$ V, $I = -100$ μ A, $p = 7.7 \times 10^{-5}$ mbar.

Dimethylsulfoxid

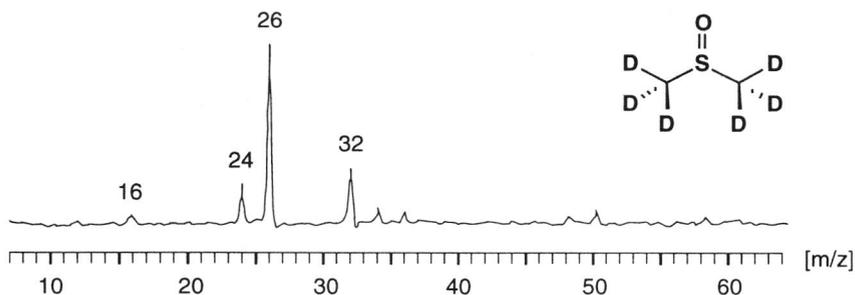
Signale bei $m/z = 16$ (O^-), $m/z = 24$ (C_2^-), $m/z = 25$ (C_2H^-), $m/z = 32$ (S^-), $m/z = 48$ (C_4^-). Untergrund: $m/z = 26$ (CN^-), $m/z = 35, 37$ (Cl^-).



Figur 3.34 Dimethylsulfoxid ($M = 78$), $U = -825$ V, $I = -95$ μ A, $p = 1.2 \times 10^{-4}$ mbar.

Dimethylsulfoxid-d₆

Signale bei $m/z = 16$ (O^-), $m/z = 24$ (C_2^-), $m/z = 26$ (C_2D^-), $m/z = 32$ (S^-), $m/z = 48$ (C_4^-), $m/z = 50$ (C_4D^-). Untergrund: $m/z = 26$ (CN^-), $m/z = 35, 37$ (Cl^-).



Figur 3.35 Dimethylsulfoxid-d₆, ($M = 84$), $U = -782$ V, $I = -95$ μ A, $p = 1.1 \times 10^{-4}$ mbar.

Diskussion

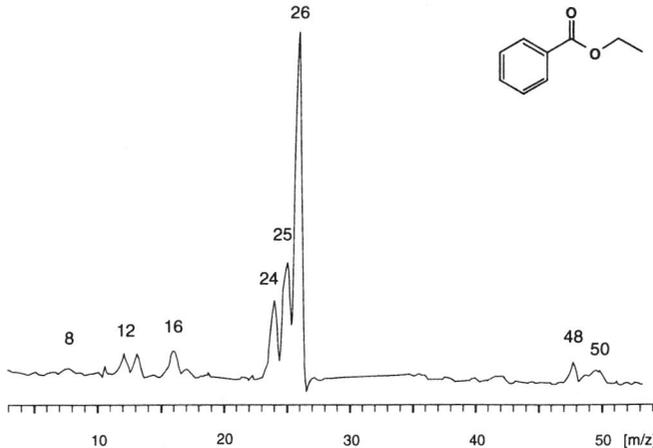
Die Messungen weisen die Bildung von $m/z = 12$ (C^-), $m/z = 24$ (C_2^-), $m/z = 25$ (C_2H^-), $m/z = 36$ (C_3^-), $m/z = 48$ (C_4^-) und $m/z = 49$ (C_4H^-) nach. Dimethylsulfoxid liefert zusätzlich das Ion $m/z = 32$ (S^-). Die Signale bei $m/z = 16$ (O^-), 26 (CN^-) und 35, 37 (Cl^-) stammen aus dem Untergrund. Die bereits bei positiven Ionen nachgewiesene starke Fragmentierung tritt demnach auch bei negativen Ionen auf. Fragmente wie C^- , C_2^- , C_2H^- , C_3^- , C_4^- und C_4H^- entstehen bei EI-Ionisation bei tiefem Druck und wurden bei Experimenten zur Massenspektrometrie negativer Ionen schon in den sechziger Jahren von *Aplin et al.* [16] nachgewiesen.

Spektren verschiedener Substanzen

Der folgende Abschnitt enthält einige Beispiele von Massenspektren negativer Ionen, die mit der Penning-Ionenquelle gemessen wurden.

Benzoessäureethylester

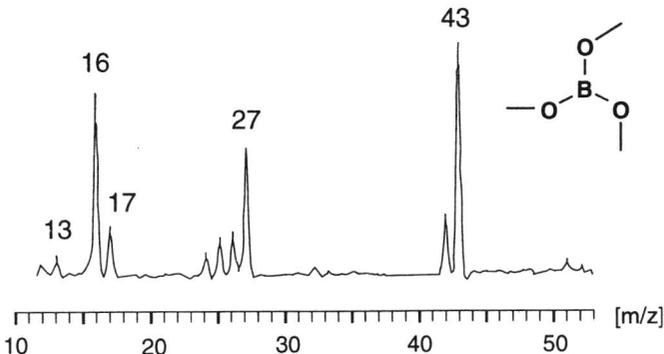
Signale bei $m/z = 12$ (C^-), $m/z = 13$ (CH^-), $m/z = 16$ (O^-), $m/z = 17$ (OH^-), $m/z = 24$ (C_2^-), $m/z = 25$ (C_2H^-), $m/z = 48$ (C_4^-), $m/z = 49$ (C_4H^-). Untergrund: $m/z = 8$ (möglicherweise O^{2-}), $m/z = 26$ (CN^-).



Figur 3.36 Benzoessäureethylester ($M = 150$), $U = -934$ V, $I = -120$ μ A, $p = 7.0 \times 10^{-5}$ mbar.

Trimethylborat

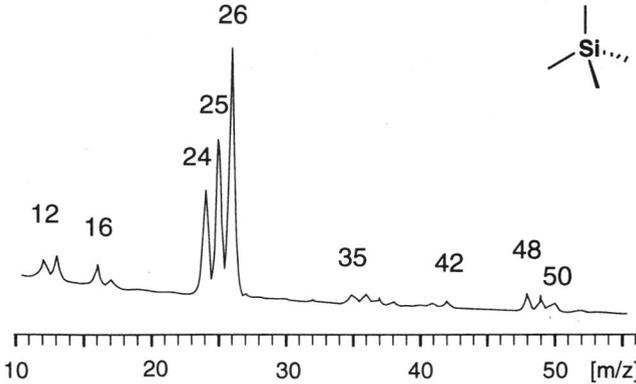
Signale bei $m/z = 12$ (C^- , $^{10}BH_2^-$), $m/z = 13$ ($^{11}BH_2^-$), $m/z = 16$ (O^-), $m/z = 17$ (OH^-), $m/z = 24$ (C_2^-), $m/z = 25$ (CH_2^-), $m/z = 26$ ($^{10}BO^-$), $m/z = 27$ ($^{11}BO^-$), $m/z = 42$ ($^{10}BO_2^-$), $m/z = 43$ ($^{11}BO_2^-$).



Figur 3.37 Trimethylborat ($M = 104$), $U = -856$ V, $I = -200$ μ A, $p = 2.4 \times 10^{-4}$ mbar.

Tetramethylsilan

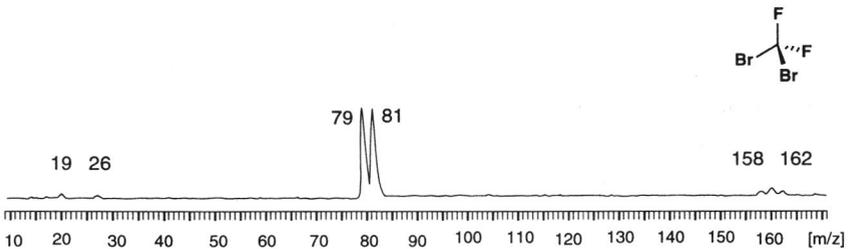
Signale bei $m/z = 12$ (C^-), $m/z = 13$ (CH^-), $m/z = 24$ (C_2^-), $m/z = 25$ (C_2H^-), $m/z = 36$ (C_3^-), $m/z = 48$ (C_4^-), $m/z = 49$ (C_4H^-). Untergrund: $m/z = 16$ (O^-), $m/z = 17$ (OH^-), $m/z = 26$ (CN^-), $m/z = 35$, 37 (Cl^-).



Figur 3.38 Tetramethylsilan ($M = 88$), $U = -977$ V, $I = -100$ μ A, $p = 1.9 \times 10^{-5}$ mbar.

Dibromdifluormethan

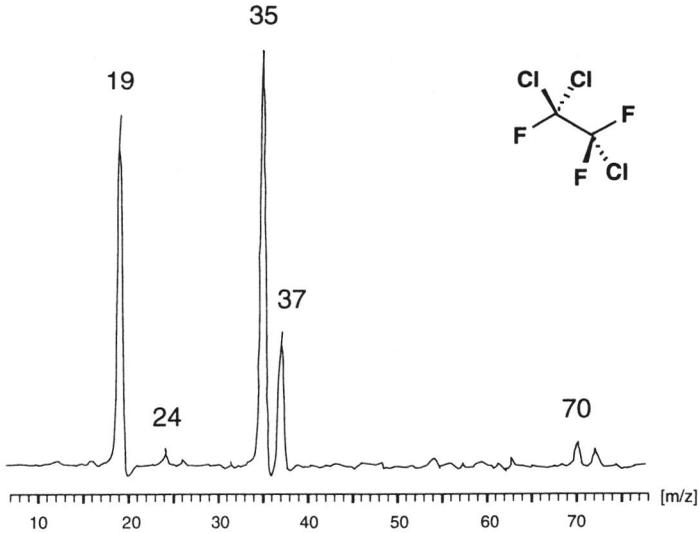
Signale bei $m/z = 19$ (F^-), $m/z = 79, 81$ (Br^-), $m/z = 158, 160, 162$ (Br_2^-), gemessen mit der modifizierten Penning-Ionenquelle. Untergrund: $m/z = 26$ (CN^-).



Figur 3.39 Dibromdifluormethan ($M = 208$), $U = -1019$ V, $I = -120$ μ A, $p = 1.1 \times 10^{-4}$ mbar.

1,1,2-Trichlortrifluorethan

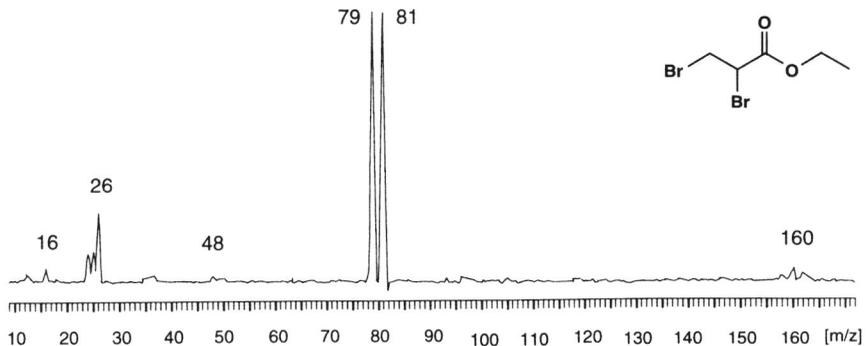
Signale bei $m/z = 19$ (F^-), $m/z = 24$ (C_2^-), $m/z = 35$, 37 (Cl^-), $m/z = 54$, 56 (ClF^-), $m/z = 70$, 72 , 74 (Cl_2^-). Das C-Skelett des Moleküls ist in Form des C_2^- -Fragments bei $m/z = 24$ sichtbar.



Figur 3.40 1,1,2-Trichlortrifluorethan ($M = 186$), $U = -1379$ V, $I = -45$ μ A, $p = 1.9 \times 10^{-5}$ mbar.

2,3-Dibrompropionsäureethylester

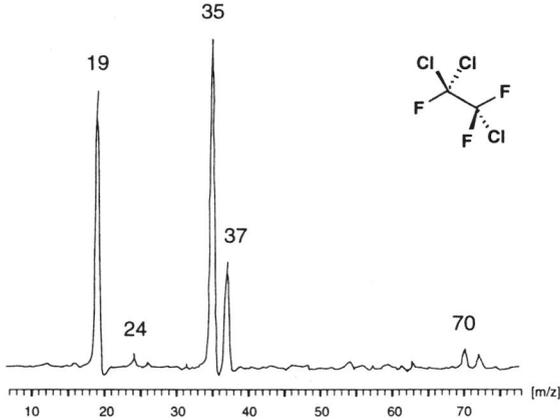
Signale bei $m/z = 16$ (O^-), $m/z = 24$ (C_2^-), $m/z = 25$ (C_2H^-), $m/z = 36$ (C_3^-), $m/z = 48$ (C_4^-), $m/z = 79$, 81 (Br^-), $m/z = 158$, 160 , 162 (Br_2^-). Neben den intensiven Signalen von Br^- sind Fragmente des CHO-Skeletts des Moleküls bei $m/z = 16$, 24 , 25 , 36 und 48 sichtbar. Untergrund: $m/z = 26$ (CN^-).



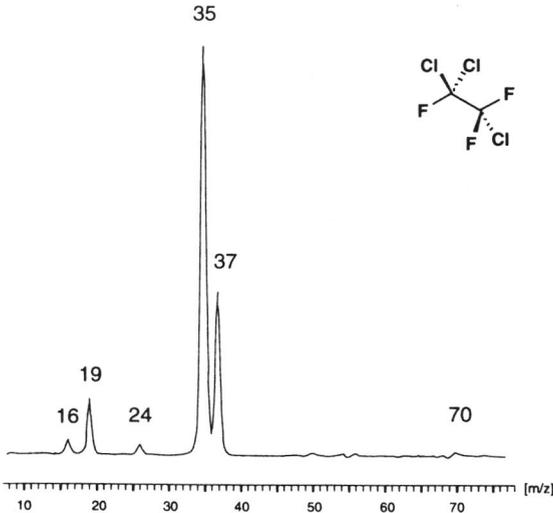
Figur 3.41 2,3-Dibrompropionsäureethylester ($M = 258$), $U = -936$ V, $I = -60$ μ A, $p = 2.7 \times 10^{-5}$ mbar.

Die modifizierte Penning-Ionenquelle

Mit der Absicht, die Extraktion negativer Ionen aus dem Innern der Penning-Ionenquelle zu ermöglichen, wurde die Penning-Zelle um 90 Grad gedreht und mit zwei zusätzlichen Bohrungen in der Wand des Zylinders versehen (siehe *Figur 3.2*). Die Spektren negativer Ionen weisen nach der Modifikation der Penning-Ionenquelle ein etwas besseres S/N Verhältnis auf (siehe *Figur 3.43*). Gleichzeitig nimmt aber die Qualität der Spektren positiver Ionen ab, die Ionenausbeute und damit die Empfindlichkeit liegen beträchtlich tiefer.



Figur 3.42 1,1,2-Trichlorotrifluorethan ($M = 186$), $U = -1'379$ V, $I = -45$ μ A, $p = 1.9 \times 10^{-5}$ mbar, altes Design.



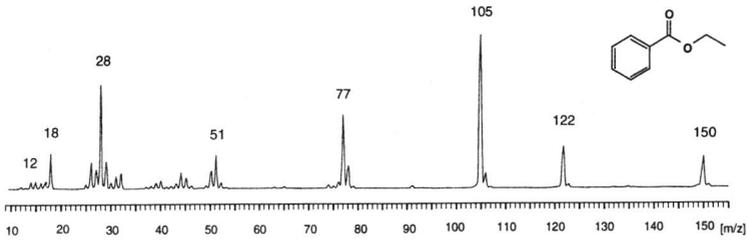
Figur 3.43 1,1,2-Trichlorotrifluorethan ($M = 186$), $U = -910$ V, $I = -200$ μ A, $p = 6.3 \times 10^{-5}$ mbar, modifizierte Penning-Ionenquelle.

Ionenausbeuten für positive und negative Ionen

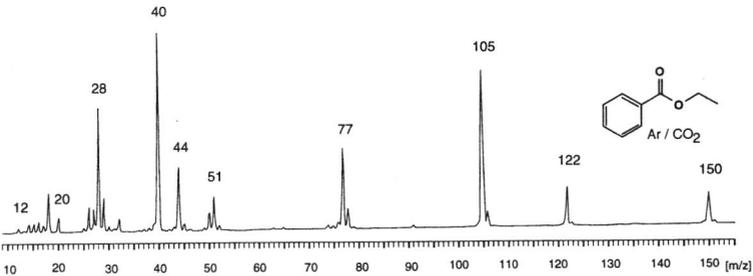
Der Totalionenstrom für positive und für negative Ionen wurde bei voller Transmission des Quadrupol-Massenfilters gemessen ("rf-only"). Als Probesubstanz diente Dimethylsulfoxid. Die Konversionsdynode des Sekundärelektronenvervielfachers wurde als Faraday-Auffänger geschaltet. Die Optik wurde jeweils auf maximale Transmission für positive beziehungsweise negative Ionen fokussiert. Das Verhältnis der Ionenströme (positive Ionen/negative Ionen) betrug 370:1. Die beschriebene Methode erlaubt nur eine grobe Abschätzung, da die Transmission der Ionenoptik für negative und positive Ionen nicht genau bekannt ist.

Zusatz von Argon und Argon/Kohlendioxid zur Probe

In der Regel wird die Penning-Ionenquelle direkt mit der zu messenden Probe als Medium zur Erzeugung des Plasmas betrieben. Es stellte sich die Frage, ob und wie die Art der Ionisation und insbesondere die Bildung negativer Ionen durch Zusatz verschiedener Gase beeinflusst werden kann. *Figur 3.44* und *Figur 3.45* zeigen Spektren von Benzoesäureethylester mit und ohne Zusatz einer Mischung aus 80% Argon und 20% Kohlendioxid. Die Spektren unterscheiden sich nur durch die Signale bei $m/z = 20$, 40 und $m/z = 44$ für Argon beziehungsweise Kohlendioxid. Die Ionenausbeute und die Art der Fragmentierung sind identisch. Dasselbe Ergebnis wurde für negative Ionen gefunden. Ein Experiment mit Zusatz von reinem Argon führte zum gleichen Resultat. Der Grad der Fragmentierung ist unabhängig vom Zusatz der beiden Gase.



Figur 3.44 Benzoesäureethylester ($M = 150$), $U = 625$ V, $I = 15$ μ A, $p = 3.8 \times 10^{-5}$ mbar.



Figur 3.45 Benzoesäureethylester ($M = 150$), $U = 569$ V, $I = 14$ μ A, $p = 3.7 \times 10^{-5}$ mbar, $p(\text{Argon}) = 6.3 \times 10^{-5}$ mbar, $p(\text{total}) = 1.0 \times 10^{-4}$ mbar.

Ionisationsmechanismen

Positive Ionen

Die Ionisation in der Penning-Ionenquelle erfolgt durch Stöße mit Elektronen (EI-Ionisation). Hauptargument dafür ist die starke, für EI-Ionisation typische Fragmentierung. Das Fragmentierungsmuster ist vom Druck der Probe unabhängig. Zusatz von Argon und Argon/Kohlendioxid bewirken keine signifikante Veränderung der Ionenausbeute und des Fragmentierungsmusters. Ionisierung durch Übertragung von Energie von angeregten Atomen auf die Probe (Penning-Ionisation) oder durch Gasphasenreaktionen (Chemische Ionisation) können deshalb ausgeschlossen werden.

Negative Ionen

Als Mechanismus für die Bildung negativer Ionen kommt aufgrund der starken Fragmentierung Ionisierung durch Ionenpaarbildung in Betracht. Entgegen den Erwartungen tritt keine "weiche" Ionisierung der Probe durch Resonanzeinfang von Elektronen aus dem Plasma auf; die Ionisierung erfolgt quantitativ durch EI-Ionisation mit Elektronenenergien über 15 eV.

Diskussion

Die vorliegenden Massenspektren zeigen, dass die Penning-Ionenquelle in der organischen Massenspektrometrie auch zur Erzeugung negativer Ionen eingesetzt werden kann. Neben der Messung von konventionellen EI-Massenspektren ermöglicht die Penning-Ionenquelle die "Atomisierung" organischer Moleküle bei niedrigem Druck. Eine weitere interessante Eigenschaft der Penning-Ionenquelle ist deren hohe Ionenausbeute für halogenierte organische Verbindungen und die Fähigkeit, Halogenatome (und leicht ionisierbare Heteroatome wie Bor oder Schwefel) von der Probe abzuspalten und effizient zu ionisieren.

Weiterführende Arbeiten

Weiterentwicklung der Penning-Ionenquelle

- Einführung geeigneter konstruktiver Massnahmen ("Zündhilfe") zum Betrieb bei noch tieferem Druck.
- Verbessertes Einlasssystem, Zufuhr der Probe direkt in den Innenraum des Anodenzyllinders (Empfindlichkeit).
- Entwurf und Bau einer geeigneten Extraktionsoptik.

Anwendungsgebiete der Penning-Ionenquelle

- Einsatz als robuste Ionenquelle für GC-MS, speziell für die Analyse isotopenmarkierter Substanzen.
 - Einsatz zur Detektion halogener organischer Substanzen.
-

3.2. CH₅-DF-Massenspektrometer

3.2.1. Wechselwirkung von Ionen mit einem Plasma

Idee

Die räumliche Anordnung der Penning-Ionenquelle im CH₅-DF-Massenspektrometer ermöglicht, Ionen mit definierter Masse und Energie aus der Ionenquelle des CH₅-DF-Massenspektrometers in ein Plasma (Argon oder Helium) einzuschiessen, welches in der Penning-Ionenquelle erzeugt wird. Ziel der in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente war der Nachweis von Wechselwirkungen der injizierten Ionen mit dem Plasma und der dabei entstehenden Fragmente. Masse und Energie der Fragmente, die das Plasma verlassen, können mit dem Quadrupol-Massenfilter und dem elektrostatischen Deflektor ermittelt werden.

Übersicht

Die Energie der eingeschossenen Ionen im Plasma ergibt sich aus der Differenz des Bildungspotentials der Ionen und des Potentials des Plasmas. Zwei Versuchsreihen wurden durchgeführt. Das erste Experiment wurde bei einem Plasmapotential von etwa 400 V, was einer Energiedifferenz beim Einschuss von etwa 2'600 eV (bei 3'000 V Beschleunigungsspannung) entspricht, durchgeführt. In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Spannungsversorgung so modifiziert, dass das Plasma auf einem Potential knapp unter 3'000 V gehalten werden konnte. Die Ionen werden so beim Eintritt ins Plasma stark abgebremst. Auf diese Weise kann eine längere Aufenthaltszeit der eingeschossenen Ionen im Plasma erreicht werden.

Tiefes Plasmapotential (Hohe Einschussenergie)

In der Penning-Ionenquelle wurde ein Argon-Plasma bei einem Druck von 1.6×10^{-5} mbar gezündet. Die Spannung an der Anode betrug 655 V, der Entladungsstrom 24 μ A. Bei der angelegten Spannung beträgt das Potential des Plasmas etwa 420 V. Ionen mit $m/z = 105$ aus Benzoessäureethylester (intensivstes Fragment), produziert in der Ionenquelle des CH₅-DF-Massenspektrometers, wurden eingeschossen und die aus dem Plasma extrahierten Ionen analysiert. Die Ionen mit $m/z = 105$ konnten nach Durchqueren des Plasmas problemlos detektiert werden, die Energie entsprach dabei exakt dem Wert, der aufgrund des Bildungspotentials der Ionen zu erwarten war (2'924 eV, entsprechend der Beschleunigungsspannung des CH₅-DF-Massenspektrometers). Um eventuell entstandene Produkte mit tieferer Energie nachzuweisen, wurden die Potentiale der Bremsoptik und des Quadrupol-Massenfilters in kleinen Schritten bis auf 0 V gesenkt, damit der gesamte Energiebereich erfasst werden konnte. Falls ein Ion durch Fragmentierung des Ions $m/z = 105$ aus Benzoessäureethylester entsteht, müsste dessen

Signal beim Ausschalten der Ionenquelle des CH₅-DF-Massenspektrometers verschwinden. Bei einer Energie von etwa 400 eV waren Ionen nachweisbar, dabei handelte es sich aber ausschliesslich um Ionen aus dem Plasma der Penning-Ionenquelle (Ar⁺). Fragmente des Ions $m/z = 105$ aus Benzoessäureethylester konnten nicht nachgewiesen werden.

Hohes Plasmapotential (Tiefe Einschussenergie)

Um eine möglichst lange Aufenthaltsdauer der injizierten Ionen im Plasma zu erreichen wurde versucht, die Ionen beim Eintritt ins Plasma so weit wie möglich abzubremesen. Dazu wurde das Potential des Plasmas soweit erhöht, dass das System eine gerade noch akzeptable Transmission für die eingeschossenen Ionen aufwies. Die Anode wurde auf ein Potential von 2'978 V, die Kathoden auf ein Potential von 2'275 V gelegt. Bei der angelegten Spannung beträgt das Potential des Plasmas etwa 2'725 V. Die mit hohem Plasmapotential erhaltenen Ergebnisse sind identisch mit den Resultaten aus den Versuchen mit tiefem Plasmapotential. Die Spektren zeigen das Signal des Ions mit $m/z = 105$ aus Benzoessäureethylester und die Signale der Ionen mit $m/z = 40$ (Ar⁺) und $m/z = 20$ (Ar²⁺) aus dem Plasma. Die Energien der injizierten Ionen und der Ionen aus dem Plasma (breite Energieverteilung, $\langle E \rangle \approx 2725$ eV mit einigen 100 eV Streuung) liegen nahe genug beieinander, dass sowohl $m/z = 105$ als auch die Ionen aus dem Plasma mit guter Auflösung sichtbar sind. Eine Fragmentierung des eingeschossenen Ions $m/z = 105$ aus Benzoessäureethylester konnte nicht nachgewiesen werden; die Suche nach Fragmenten der injizierten Ionen mit tieferen Energien blieb ohne Ergebnis. Versuche mit einem Helium-Plasma sowie mit Flavon anstelle von Benzoessäureethylester brachten keine neuen Erkenntnisse.

Diskussion

Eine Fragmentierung der injizierten Ionen konnte nicht beobachtet werden, mögliche Gründe dafür sind:

- zu geringe Dichte des Plasmas
- zu kurze Aufenthaltszeit der Ionen im Plasma
- zu geringe Energie der Ionen und Elektronen im Plasma (Die Energie der Elektronen im Plasma liegt im Bereich von 2-5 eV.)

Collision Induced Dissociation

Die Konstruktion der Penning-Ionenquelle ermöglicht ein Druckdifferential von zwei Größenordnungen zwischen Innen- und Aussenseite. Bei einem maximalen Druck im Analysatorraum von 1×10^{-5} mbar kann der Druck in der Penning-Ionenquelle auf maximal 2.3×10^{-3} mbar erhöht werden. Bei diesem Druck konnte die Fragmentierung des Ions mit $m/z = 105$ aus Benzoessäureethylester durch "collision induced dissociation" (CID) zum einem Ion mit $m/z = 77$ nachgewiesen werden. Dieser Effekt wurde bei ausgeschalteter Penning-Ionenquelle gemessen, diese diente lediglich als einfache Kollisionszelle. Die Energie der eingeschossenen

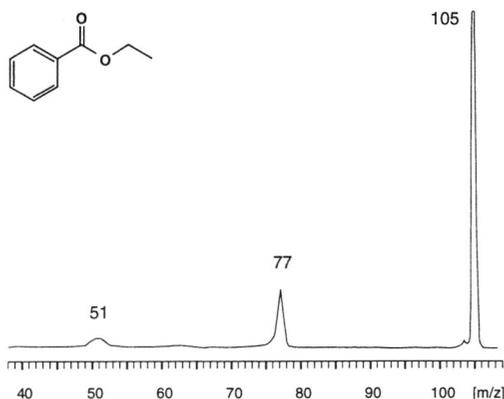
Ionen mit $m/z = 105$ betrug 2'924 eV, die Energie des Fragmentes bei $m/z = 77$ wurde mit 2'130 eV bestimmt (mittels der Bremsoptik). Dies entspricht einem m/z von 76.5 (effektiv $m/z = 77$).

3.2.2. MIKE-Spektren

Um einen Überblick über die mögliche Art und Weise der Fragmentierung der Testsubstanzen in einem Plasma zu gewinnen, wurden auf dem CH5-DF-Massenspektrometer MIKE-Spektren von Benzoessäureethylester und Flavon gemessen. Als Kollisionsgas wurde Helium verwendet, der Druck in der Kollisionszelle wurde so eingestellt, dass die Intensität des Signals um zwei Drittel abnahm. Der elektrostatische Analysator wurde von $E/E_0 = 1$ bis $E/E_0 = 0$ gescannt.

Benzoessäureethylester

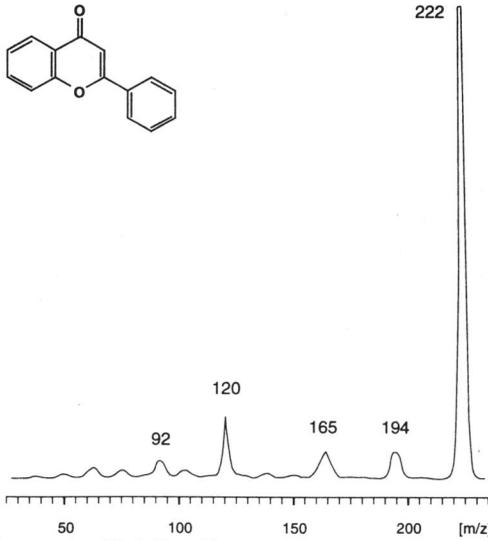
Das MIKE-Spektrum in *Figur 3.46* zeigt, dass das Fragment $C_6H_5CO^+$ aus Benzoessäureethylester mit $m/z = 105$ weiter in $C_6H_5^+$ ($m/z = 77$) und $C_4H_3^+$ ($m/z = 51$) zerfällt.



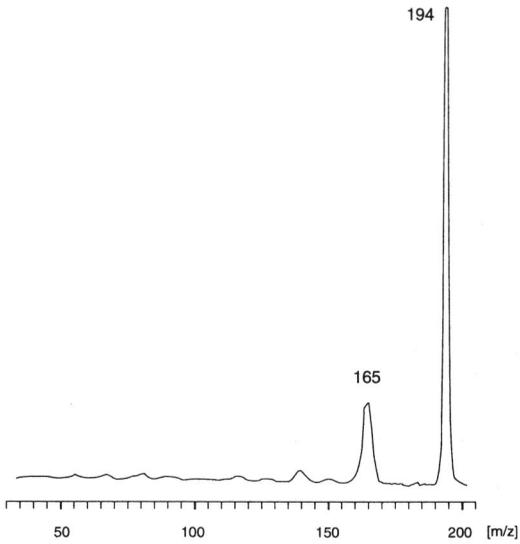
Figur 3.46 MIKE-Spektrum, $m/z = 105$ aus Benzoessäureethylester.

Flavon

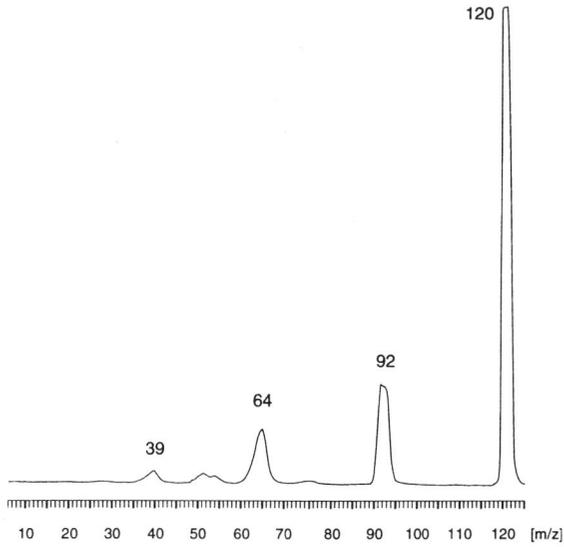
Die Fragmentierung der Ionen $m/z = 222$, $m/z = 194$ und $m/z = 120$ wurde untersucht. Das Molekülion ($C_{15}H_{10}O_2^+$, $m/z = 222$) zerfällt in $m/z = 194$, $m/z = 165$, $m/z = 120$, $m/z = 92$ und $m/z = 64$ (siehe *Figur 3.47*). Aus dem Ion mit $m/z = 194$ ($C_{14}H_{10}O^+$) entsteht fast ausschliesslich ein Ion mit $m/z = 165$ (siehe *Figur 3.48*). Das Ion mit $m/z = 120$ ($C_7H_4O_2^+$, siehe *Figur 3.49*) zerfällt zu Produkten mit $m/z = 92$ ($C_6H_4O^+$) und $m/z = 64$ ($C_5H_4^+$).



Figur 3.47 MIKE-Spektrum, $m/z = 222$ (M^+) aus Flavon.



Figur 3.48 MIKE-Spektrum, $m/z = 194$ aus Flavon.



Figur 3.49 MIKE-Spektrum, $m/z = 120$ aus Flavon.

3.2.3. Der "off-axis"-Detektor

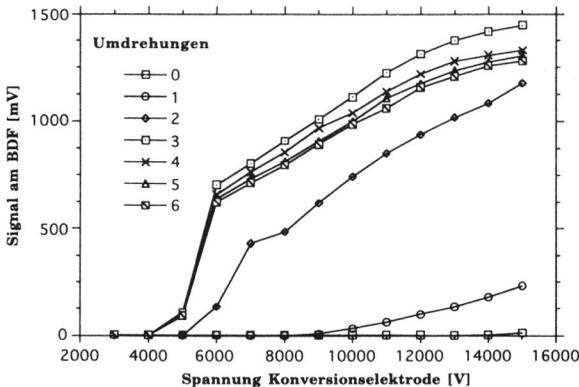
Dieser Abschnitt enthält einige Überlegungen zum "off-axis"-Detektor [71] am CH5-DF-Massenspektrometer. Der "off-axis"-Detektor befindet sich zwischen dem elektrostatischen Analysator des CH5-DF und der Penning-Ionenquelle und wird für Messungen mit dem CH5-DF eingesetzt (MIKE-Spektren).

Die Empfindlichkeit des Detektors ist unter anderem von folgenden Parametern abhängig:

- Abstand von Konversionselektrode und Sekundärelektronenvervielfacher von der optischen Achse
- Spannung an der Konversionselektrode
- Geometrie des Detektors

Die Distanz der Konversionselektrode zur optischen Achse kann von aussen an einer Schraube zwischen 3.4 und 9.4 mm eingestellt werden.

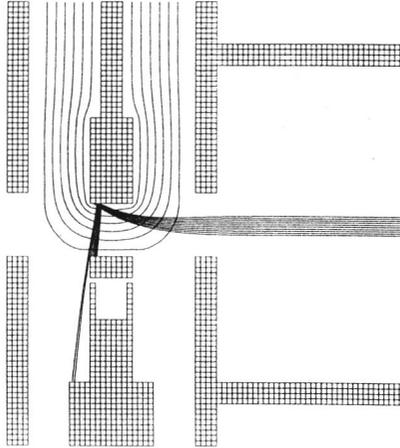
Die Distanz x zur optischen Achse ergibt sich aus der Anzahl Umdrehungen n wie folgt: $x = 9.4 \text{ mm} - n$. Die Position des Sekundärelektronenvervielfachers ist fix, dieser befindet sich 7.5 mm unter der optischen Achse. *Figur 3.50* zeigt die Abhängigkeit des Signals von der Spannung an der Konversionselektrode und deren Distanz zur optischen Achse.



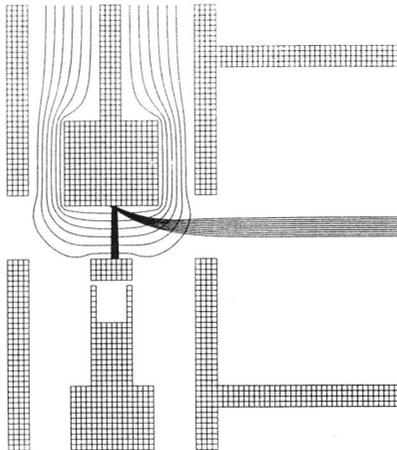
Figur 3.50 Charakteristik des "off-axis"-Detektors, gemessen für $m/z = 28$ bei einer Spannung am Sekundärelektronenvervielfacher von $-1'300 \text{ V}$. Die Konversionselektrode liegt auf negativem Potential.

Die optimale Position der Konversionselektrode liegt bei 2.5 Umdrehungen, dies entspricht einem Abstand von der optischen Achse von 6.9 mm. Für die Spannung wurde kein Optimum gefunden; das Signal nimmt bis zu der maximal angelegten Spannung von $-15'000 \text{ V}$ kontinuierlich zu. Aus diesem Grund wurde versucht, die Geometrie des Detektors weiter zu optimieren. Mit dem Programmpaket

SIMION [41] wurden zwei Geometrien simuliert, einerseits die aktuell vorliegende mit einer Konversionselektrode mit 10 mm Durchmesser, andererseits eine modifizierte Geometrie mit einer Konversionselektrode mit 20 mm Durchmesser.



Figur 3.51 Aktuelle Geometrie, Konversionselektrode ($d = 10$ mm, Abstand = 5 mm) auf $U = -8'000$ V, Ionenenergie $E = 2'924$ eV, $m/z = 100$, Energie der Sekundärelektronen $E = 1$ eV, $U_{\text{CDEM}} = -1'300$ V.



Figur 3.52 Modifizierte Geometrie, Konversionselektrode ($d = 20$ mm, Abstand = 5 mm) auf $U = -8'000$ V, Ionenenergie $E = 2'924$ eV, $m/z = 100$, Energie der Sekundärelektronen $E = 1$ eV, $U_{\text{CDEM}} = -1'300$ V.

Der Vergleich der beiden Fälle zeigt, dass der Ionenstrahl im Fall der aktuellen Geometrie die Konversionselektrode zu weit hinten trifft. Der Verlauf des elektrischen Feldes im Bereich der Konversionselektrode führt dazu, dass ein grosser Teil der entstehenden Sekundärelektronen den Sekundärelektronenvervielfacher nicht erreicht.

Diskussion

Durch Messung der Charakteristik des "off-axis"-Detektors und Simulation verschiedener Geometrien mit dem Programmpaket SIMION konnte gezeigt werden, dass eine einfache Modifikation des "off-axis"-Detektors zu einer erheblich verbesserten Empfindlichkeit führen kann. Eine Arbeit über die Charakteristik eines kommerziell eingesetzten "off-axis"-Detektors (für ZAB-1F-Massenspektrometer) wurde von *Savickas* publiziert [85].

3.3. Quadrupol-Quistor-Quadrupol-Massenspektrometer

3.3.1. Idee

Ziel der Experimente auf dem Quadrupol-Quistor-Quadrupol-Massenspektrometer (QqQ-MS) war die Simulation der Versuche zum Einschuss von Ionen in das Plasma der Penning-Ionenquelle. An die Stelle des Argon-Plasmas in der Penning-Ionenquelle tritt der Quistor, welcher gespeicherte Argon-Ionen enthält. Nach Einschuss von Ionen aus der Ionenquelle des QqQ-MS in den Quistor können diese zusammen mit den Argon-Ionen für eine definierte Zeit gespeichert werden. Produkte einer Ionen-Ionen Reaktion lassen sich nach Extraktion aller Ionen aus dem Quistor mit dem zweiten Quadrupol-Massenfilter analysieren.

3.3.2. Bildung von Ar^+ -Ionen im Quistor

Experiment

Voraussetzung für das beschriebene Experiment ist eine möglichst hohe Konzentration von Ar^+ -Ionen im Quistor, deshalb wurden zuerst verschiedene Varianten zur Erzeugung und Speicherung von Ar^+ -Ionen auf ihre Effizienz untersucht (Pulssequenz siehe *Figur 2.15*). In die Ionenquelle des QqQ-MS wurde Argon mit einem Druck von 1.0×10^{-6} mbar eingelassen und die entstehenden Ar^+ -Ionen durch das erste Quadrupol-Massenfilter in den Quistor transportiert. Im Quistor wurden Helium mit einem Druck von 1.0×10^{-3} mbar zur Erhöhung der Effizienz des Ioneneinfangs und Argon mit einem Druck von 1.0×10^{-5} mbar vorgelegt. Das zweite Quadrupol-Massenfilter wurde auf maximale Transmission für alle Massen eingestellt ("rf-only"). Die Menge der Ar^+ -Ionen im Quistor wurde quantitativ durch Integration des Extraktionspulses bestimmt. In einem weiteren Versuch wurde anstelle von Argon das Molekülion (M^+) von Benzoesäureethylester ($m/z = 150$) in den Quistor eingeschossen und die so erzeugte Menge an Ar^+ -Ionen gemessen.

Eingeschossene Spezies	Spezies im Quistor	extrahierte Ladung [μC]
a) Ar^+	Helium	1.13
b) Ar^+	Argon	4.18
c) Ar^+	Helium + Argon	20.51
d) M^+	Helium + Argon	0.0505

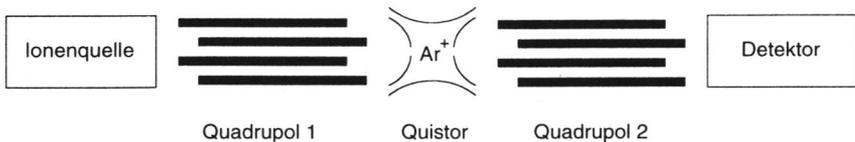
Tabelle 3.4 Produktion von Ar^+ -Ionen im Quistor durch Einschuss verschiedener Spezies. Druckverhältnisse: $p(\text{Argon}) = 1.0 \times 10^{-5}$ mbar, $p(\text{Helium}) = 1.0 \times 10^{-3}$ mbar.

Tabelle 3.4 zeigt, dass die höchste Ausbeute an Ar^+ -Ionen durch Einschuss von Ar^+ -Ionen in den Argon und Helium enthaltenden Quistor erreicht wird. Falls der Quistor bereits eine kleine Menge Argon (1.0×10^{-5} mbar) enthält, liefert der Einschuss von Ar^+ -Ionen eine fast zwanzigfach höhere Konzentration von Ar^+ -Ionen im Quistor, als wenn der Quistor kein Argon enthält (siehe a und c). Die Wirkung des zugesetzten Heliums zeigt sich im Vergleich von b) und c). Die Effizienz der Speicherung ist bei Anwesenheit von Helium etwa um den Faktor 5 besser. Durch Einschuss des Moleküliions von Benzoesäureethylester (M^+) in den Argon enthaltenden Quistor wird hingegen nur eine sehr geringe Menge Ar^+ -Ionen gebildet (siehe d).

3.3.3. Ionen-Ionen Reaktionen im Quistor

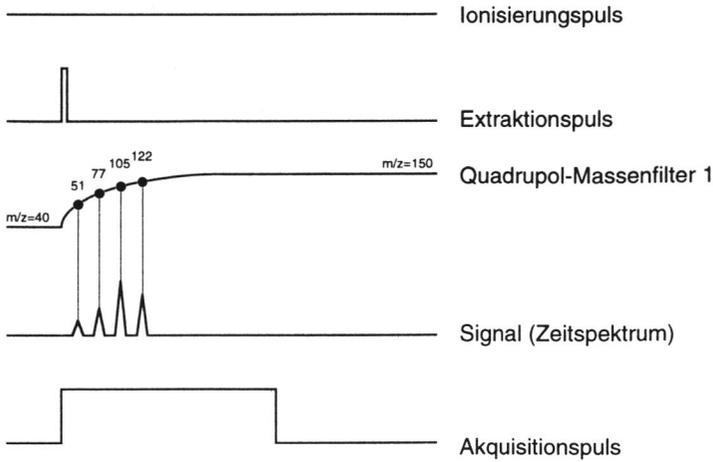
Experiment

Um eine mögliche Wechselwirkung zwischen den im Quistor gespeicherten Ar^+ -Ionen und den aus der Ionenquelle des QqQ-MS eingeschossenen Ionen nachzuweisen, wurde folgendes Experiment durchgeführt.



Figur 3.53 Schema QqQ-MS mit Ionenquelle, Quadrupol-Massenfilter 1, Quistor, Quadrupol-Massenfilter 2 und Detektor.

In die Ionenquelle wurden je 1.0×10^{-6} mbar Argon und 1.0×10^{-6} mbar Benzoesäureethylester eingelassen. Im Quistor wurden Argon mit einem Druck von 1.0×10^{-5} mbar und Helium mit einem Druck von 1.0×10^{-3} mbar vorgelegt. Im Gegensatz zur normalen Betriebsart des QqQ-MS wurde die Ionenquelle für dieses Experiment nicht gepulst, sondern kontinuierlich betrieben. Das Potential der Ionenquelle betrug 200 V, das Potential des Quistors 190 V. Das Quadrupol-Massenfilter 1 wurde jeweils 100 ms auf $m/z = 40$ und 100 ms auf $m/z = 150$ (M^+ aus Benzoesäureethylester) gestellt. Während 100 ms wurden dadurch im Quistor Ar^+ -Ionen erzeugt und während den folgenden 100 ms Ionen mit $m/z = 150$ eingeschossen. Da die Umschaltphase eine gewisse Zeit erfordert (etwa 2 ms), gelangen nacheinander alle Fragmente zwischen $m/z = 40$ und $m/z = 150$ durch das Quadrupol-Massenfilter 1. Ein Zeitspektrum zeigt die Fragmente $m/z = 51$ (200 μs), $m/z = 77$ (340 μs), $m/z = 105$ (860 μs) und $m/z = 122$ (1580 μs). Das Quadrupol-Massenfilter 2 wurde entweder auf $m/z = 51$, 77, 105 oder $m/z = 122$ gestellt (intensivste Fragmente), je nach dem, welches Ion in Wechselwirkung mit Ar^+ beobachtet werden sollte. Figur 3.54 zeigt den zeitlichen Ablauf des Experiments.



Figur 3.54 Pulsfolge.

Das Auftreten einer Fragmentierung alleine ist noch kein Beweis für eine zwischen den gespeicherten Ar^+ -Ionen und den eingeschossenen Ionen aufgetretene Reaktion. Wie später gezeigt wird, tritt bereits beim Einschuss von Ionen in den Quistor je nach Energie eine zum Teil erhebliche Fragmentierung durch Stöße mit Neutralteilchen ein (siehe "3.3.4. Einschuss von Ionen mit verschiedenen Energien").

Um den direkten Einfluss der gespeicherten Ar^+ -Ionen auf die eingeschossenen Ionen zu messen, wurden pro Experiment zwei Messungen gemacht. Die erste Messung erfolgte wie oben beschrieben. Das Quadrupol-Massenfilter 2 wurde nacheinander auf $m/z = 51$, 77 , 105 und $m/z = 122$ gestellt und das Signal jeweils in Form eines Zeitspektrums für 1'000 Zyklen aufsummiert. Die zweite Messung verlief analog, ausser dass gleichzeitig mit dem Hochfahren des Quadrupol-Massenfilters 1 von $m/z = 40$ auf $m/z = 150$ die Ar^+ -Ionen mit einem Extraktionspuls von $100 \mu\text{s}$ Dauer aus dem Quistor entfernt wurden. Falls eine Wechselwirkung zwischen den Ar^+ -Ionen und den eingeschossenen Ionen stattfände, müsste das Signal des eingeschossenen Ions grösser sein, wenn die Ar^+ -Ionen vorher ausgepult werden. Eine Reaktion (Fragmentierung) des injizierten Ions mit den gespeicherten Ar^+ -Ionen müsste zwangsläufig zu einem Rückgang der Intensität des injizierten Ions führen.

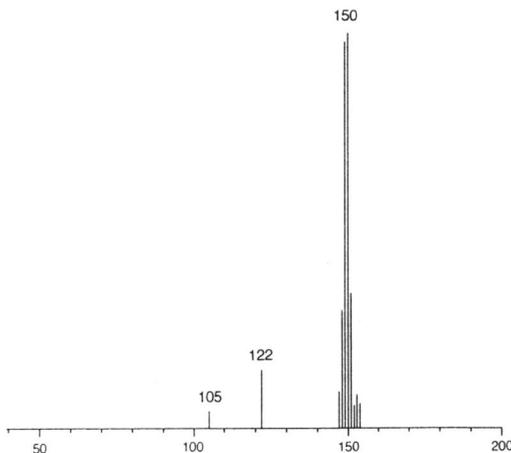
Diskussion

Im Rahmen der Streuung der einzelnen Experimente zeigten alle Versuche mit den Ionen $m/z = 51, 77, 105$ und $m/z = 122$ keine signifikanten Wechselwirkungen der injizierten Ionen mit den im Quistor gespeicherten Argon-Ionen. Die Experimente wurden für Potentialdifferenzen von 100 V, 10 V und 1 V zwischen Ionenquelle und Quistor durchgeführt. Die aufsummierten Signale von je 1'000 Messungen mit und ohne vorheriger Extraktion der Ar^+ -Ionen wiesen in allen Fällen für alle Fragmente dieselbe Intensität auf; eine Wechselwirkung der injizierten Ionen mit den gespeicherten Argon-Ionen konnte nicht nachgewiesen werden.

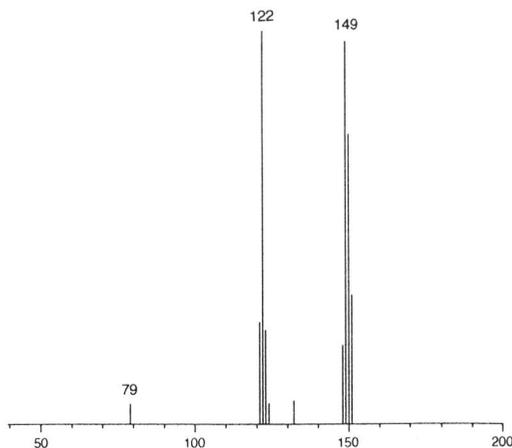
3.3.4. Einschuss von Ionen mit verschiedenen Energien

Einfluss der Einschussenergie

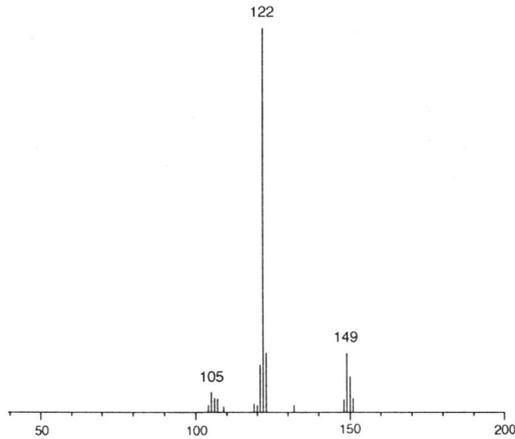
Der Einfluss der Differenz zwischen dem Potential der Ionenquelle (200 V) und dem Potential des Quistors (200 V, 195 V und 190 V, entsprechend den Energien von ungefähr 0 eV, 5 eV und 10 eV) wurde untersucht.



Figur 3.55 Fragmentierung des Moleküliions von Benzoesäureethylester ($m/z = 150$) beim Einschuss in den Quistor mit $\Delta E \approx 0$ eV.



Figur 3.56 Fragmentierung des Moleküliions von Benzoesäureethylester ($m/z = 150$) beim Einschuss in den Quistor mit $\Delta E = 5$ eV.



Figur 3.57 Fragmentierung des Molekülions von Benzoesäureethylester ($m/z = 150$) beim Einschuss in den Quistor mit $\Delta E = 10$ eV.

Als Probe diente Benzoesäureethylester. Mit dem Quadrupol-Massenfilter 1 wurde das Molekülion ($m/z = 150$) selektiert und in den Quistor eingeschossen. Der Druck in der Ionenquelle betrug 6.0×10^{-7} mbar, im Quistor wurden 1.0×10^{-3} mbar Helium vorgelegt. Der Ionisierungspuls betrug 20 ms, die Reaktionszeit 10 ms und der Extraktionspuls 100 μ s.

Diskussion

Die Spektren für Energiedifferenzen von $\Delta E \approx 0$, $\Delta E = 5$ und $\Delta E = 10$ eV sind in *Figur 3.55-3.57* zu sehen. Eine Energiedifferenz von 10 eV führt bereits zu einer intensiven Fragmentierung der eingeschossenen Ionen.

4. Anhang

4.1. Zusammenfassung

Die Massenspektrometrie wird in vielen Bereichen von Wissenschaft und Technik erfolgreich zur Lösung von analytischen Problemen und zur Gewinnung neuer Erkenntnisse eingesetzt. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einem der grundlegenden Aspekte der Massenspektrometrie, mit der Erzeugung von Ionen.

Erstmals wurde eine auf dem Prinzip der Penning-Zelle basierende Ionenquelle (Penning-Ionenquelle) für die Massenspektrometrie organischer Verbindungen gebaut und mit einem Quadrupol-Massenspektrometer gekoppelt. Die Eigenschaften der Penning-Ionenquelle (Energieverteilung, Empfindlichkeit, Art der Fragmentierung) wurden eingehend untersucht. Wichtigstes Ergebnis ist die Beobachtung, dass organische Verbindungen in der Penning-Ionenquelle bei sehr tiefem Druck direkt im Analysatorraum des Massenspektrometers in Fragmente aus einzelnen oder einigen wenigen Atomen zerlegt werden können ("Atomisierung"). Je nach den gewählten Bedingungen lassen sich so konventionelle Massenspektren oder Spektren mit einer hohen Zahl von Fragmenten mit tiefer Masse gewinnen. Die bisher bekannten Verfahren zur "Atomisierung" von organischen Molekülen sind wesentlich aufwendiger, da sie bei Atmosphärendruck verlaufen und ein Interface zum Transport der Ionen ins Massenspektrometer bedingen.

Die Penning-Ionenquelle eignet sich auch für die Erzeugung negativ geladener Ionen. Die Massenspektrometrie negativer Ionen spielt eine wichtige Rolle in der Analytik halogenierter organischer Verbindungen (Pestizide, Dioxine). Mit der Penning-Ionenquelle gemessene Spektren negativer Ionen zeigen intensive Signale der Halogenatome der jeweiligen Verbindung; halogenierte Substanzen lassen sich selektiv und mit hoher Ausbeute ionisieren. Die Penning-Ionenquelle ist vergleichsweise einfach aufgebaut, ausserordentlich robust, wenig störungsanfällig und weist eine mit kommerziell erhältlichen Ionenquellen vergleichbare Empfindlichkeit auf.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Wechselwirkungen eines in der Penning-Ionenquelle erzeugten Plasmas (Argon oder Helium) mit injizierten Ionen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass Ionen mit einer Energie von 10 bis 3'000 eV ein Plasma bei einem Druck von 10^{-5} mbar ohne nachweisbare Fragmentierung durchqueren können. Dasselbe Experiment wurde auf einem Quistor-Quadrupol-Quistor-Massenspektrometer modelliert. Dazu wurden einfach geladene Argon-Ionen im Quistor ("ion trap") gespeichert und auftretende Wechselwirkungen (Fragmentierung) mit injizierten Ionen untersucht.

4.2. Publikationen

- M. Kohler, U. P. Schlunegger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, (akzeptiert), "A Low Pressure Penning Ion Source for Volatile Organic Compounds".
 - M. Kohler, U. P. Schlunegger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, (eingereicht), "Decomposition of Organic Compounds to Elemental Species in a Low Pressure Penning Ion Source".
-

A Low Pressure Penning Ion Source for Volatile Organic Compounds

M. Kohler and U. P. Schlunegger

Institut für organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern
Rapid Communications in Mass Spectrometry (accepted September 20, 1993)

A Penning ion source for volatile organic compounds is described. Design, operating conditions and properties of the ions generated are reported. The source operates at pressures ranging from 10^{-5} to 10^{-3} mbar, a sensitivity of 1.4×10^{-4} A/mbar is achieved. Mass spectra of 4-methyl-2-pentanone, ethyl benzoate, dimethyl sulfoxide, trichlorofluoromethane and 1,1,2-trichlorotrifluoroethane obtained at low discharge currents are almost identical with their corresponding electron impact (EI) spectra at 70 eV. Two different discharge modes, depending on pressure, were found. The average energy of the ions is proportional to the potential of the ion source ($\langle E \rangle = 0.64 \times U$, energy given in eV). Multiply charged Ar ions up to $n = 4$ (Ar^{n+}) have been observed.

Introduction

Although the Penning discharge, discovered 1898 by *Phillips* [1] and named after *Penning* [2] is frequently used in high performance ion sources for particle accelerators, to our knowledge, there are no applications published for this type of discharge in an ion source for organic mass spectrometry. Applications of glow discharge sources in organic mass spectrometry have been described by *Mason* [3] and *Carazzato* [4].

The basic design of a Penning cell consists of two circular plates (cathodes), separated by a coaxial cylindrical anode. A magnetic field is applied in axial direction. The Penning ion source described here operates down to a pressure of 10^{-5} mbar. This is considerably lower than conventional glow discharge sources can be run. The lower pressure limit for a self-sustaining glow discharge between parallel plates is about 10^{-2} mbar, typical pressures in glow discharge sources applied in organic mass spectrometry are around 1 mbar.

To maintain a glow discharge below 10^{-2} mbar, the path length of the electrons between the cathode and the anode must be increased to ensure a sufficient number of collisions until an electron reaches the anode. In a Penning cell, an electric field with a radial and an axial component is formed in the region between the cathode plates. A magnetic field in axial direction traps the electrons and forces ions into cycloid trajectories [5]. A tenuous plasma is created around the axis of the cell.

Advantages of Penning ion sources are their high ion currents, widely selectable energy range, good sensitivity, sturdy construction (no filament needed) and the ability to investigate plasmas at low pressures.

Experimental

The overall instrument design is shown in *Figure 1*. The apparatus described in this work is attached to a CH5-DF mass spectrometer with an off-axis detector. The CH5-DF is used as a vacuum system and for calibration of the electrostatic deflector for energy analysis, only. Ions leaving the Penning ion source are decelerated and focused in a deceleration lens system [6]. The m/z ratio is measured with a quadrupole mass analyzer. After mass analysis, the ions are deflected by 90 degrees and detected with a secondary electron multiplier.

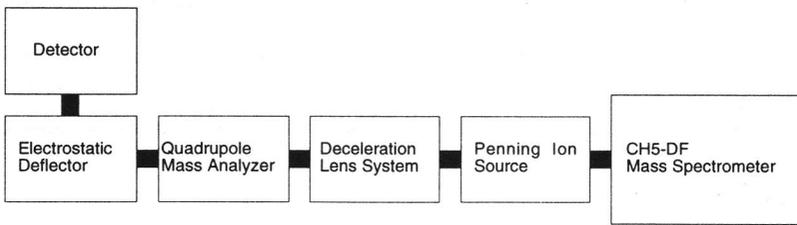


Figure 1 Overall instrument design.

Figure 2 shows the disassembled Penning ion source, consisting of a cylindrical anode ($d = 20$ mm, $l = 20$ mm) and two circular plates, containing two axially polarized magnets ($B_r = 0.9$ T, RECOMA 20 cobalt-rare earth magnets, RECOMA Inc. Boonton, NJ, USA).

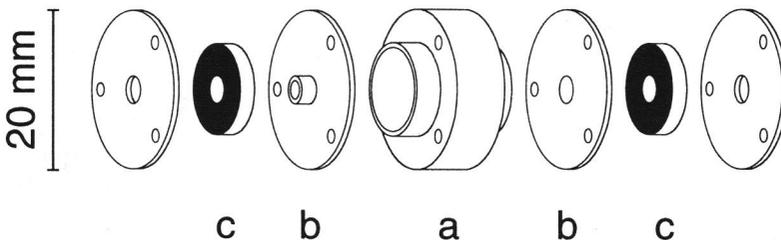


Figure 2 Design of the Penning ion source: anode (a), cathodes (b), magnets (c).

The gap between anode and each cathode is 1.5 mm. The anode is on a positive potential of several hundred volts, the cathodes are grounded. Anode and cathode are held in place by ceramic insulators. Materials employed for the Penning ion source were stainless steel, Macor™, Teflon™ and silver wire for the electrical connections. In order to operate the

discharge at higher pressures without increasing the pressure in the mass analyzer, an electrically isolated box with two cylindrical holes ($l = 10$ mm, $d = 4$ mm) encloses the Penning ion source (see *Figure 3*). At a pumping speed of 200 ls^{-1} , a pressure differential of two orders of magnitude can be maintained. This allows operation at pressures up to 10^{-3} mbar in the source.

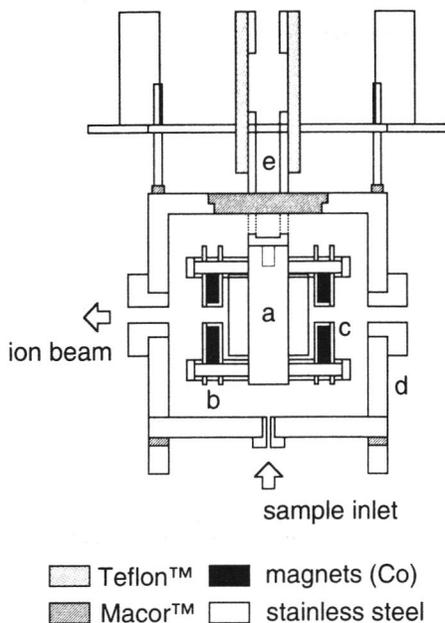


Figure 3 Penning ion source with housing: anode (a), cathodes (b), magnets (c), housing (d), connection to pressure gauge (e).

A Teflon™ tube is passed into the box containing the Penning ion source. The sample is attached to a inlet system for liquid samples. It can be mixed with various gases and fed through the Teflon™ tube into the source. The pressure in the anode cylinder is measured with a cold cathode pressure gauge (TPG 300, BALZERS, Hochvakuum AG, Zürich, Switzerland). An additional pressure gauge, situated between the CH5-DF and the Penning ion source, measures the pressure in the analyzer. The vacuum system is pumped by a 170 ls^{-1} and a 500 ls^{-1} turbo molecular pump. *Figure 4* shows the apparatus which is used for mass and energy analysis of the ions generated in the penning discharge.

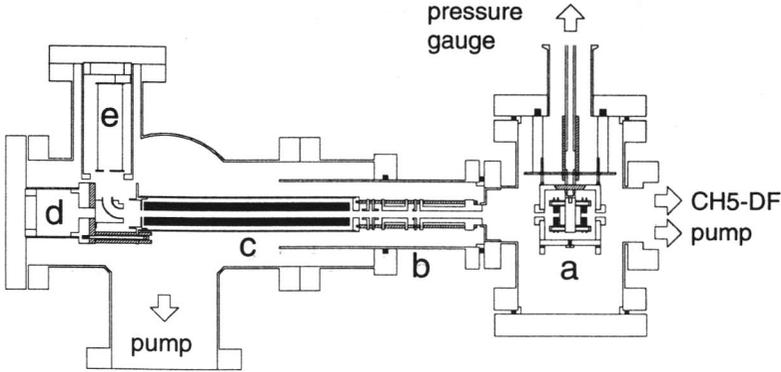


Figure 4 Apparatus with Penning ion source (a), deceleration lens system (b), quadrupole mass analyzer (c), electrostatic deflector (d) and detector (e).

Ions leaving the Penning ion source are decelerated and focused by a modified deceleration lens system, according to [6]. Mass analysis is done by a quadrupole mass analyzer (QMA 150, $r_0 = 3.45$ mm, $d = 8$ mm, $l = 200$ mm, BALZERS, Hochvakuum AG, Zürich, Switzerland) which is floated relative to the formation potential of the ions.

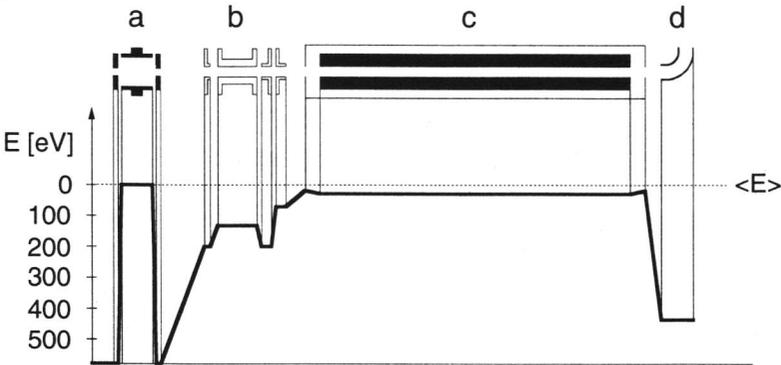


Figure 5 Potential energy profile. Penning ion source (a), deceleration lens system (b), quadrupole analyzer (c), electrostatic deflector (d). $\langle E \rangle$ mean ion energy.

Typically, the field axis potential is kept 10 V lower to get maximum resolution. The potential energy profile of the apparatus is shown in *Figure 5*. In order to decrease noise from neutrals and photons produced in the discharge, an electrostatic deflector ($r = 15.8$ mm, $d = 10$ mm, BALZERS, Hochvakuum AG, Zürich, Switzerland) was introduced between the quadrupole analyzer and the detector (see *Figure 4, d*). This deflector is also used to estimate the energy distribution of the ions

produced. The ion optics have been designed by the SIMION software package [7].

Two separate power supplies are used, one for the Penning ion source (0-12 kV, 10 mA) and one for floating the HF generator of the quadrupole analyzer and to supply the voltages for the deceleration lens system and the electrostatic deflector (0-3.5 kV, 4 mA). The scanning voltage ramp (0-10 V, $m/z = 0-500$) for the quadrupole analyzer is controlled by a PC, linked by a home built fiber optic system (it may stand easily 10 kV) to a 16 bit digital to analog converter on floating ground. Ions are detected by a secondary electron multiplier (SEV 217, applied voltage -1050 V, BALZERS, Hochvakuum AG, Zürich, Switzerland). In order to measure the total ion current for calculating the sensitivity of the Penning ion source, the first dynode of the multiplier was connected directly to the electrometer (QME 311, BALZERS, Hochvakuum AG, Zürich, Switzerland). Because of the high ion currents, the operating voltage of the secondary electron multiplier may be kept low, the amplification at $U = -1050$ V was found to be approximately $50 (> 10^8$ at $U = -3500$ V). Spectra are registered by a WindoGraf™ (Gould Inc., Valley View, Ohio, USA) recorder on paper or on floppy disk for further processing.

Typically, the sample pressure is adjusted to 2×10^{-5} mbar. The discharge ignites spontaneously at anode voltages above 500 V. To maintain a stable discharge, the operation voltage was set 50 V higher than the breakdown voltage. Different discharge modes could be found, depending on pressure and anode voltage (see section results and discussion).

The operation voltage can be selected between 500-1800 V, depending on the pressure and on the ion current required. Potentials of the ion optics, the floating potential of the quadrupole analyzer and the deflection voltage are adjusted according to the potential of the ions.

Materials

All reagents, 4-methyl-2-pentanone (purum), ethyl benzoate (purum), dimethyl sulfoxide (purum), trichlorofluoromethane (puriss. p.a.) and 1,1,2-trichlorotrifluoroethane (puriss. p.a.) were obtained from FLUKA, Buchs (Switzerland) and used without further purification.

Results and Discussion

The Penning ion source may be operated at sample pressures from 10^{-5} up to 10^{-3} mbar. If the pressure drops below 5×10^{-6} mbar, the discharge extinguishes. The anode (cylinder) is on a positive potential between 500 and 1800 V, depending on pressure and discharge current. Discharge currents range from $3 \mu\text{A}$ up to several hundred μA .

Figure 6 shows the characteristics of the discharge at various pressures. Below 5×10^{-4} mbar at constant voltage, the discharge current is exactly proportional to the pressure (principle of operation of the Penning ion gauge). The current at constant pressure is independent of the voltage (low pressure mode, LP). The behavior of the discharge changes between 5×10^{-4} mbar and 9×10^{-4} mbar (transition mode, TM). At pressures above 1×10^{-3} mbar, the discharge current is proportional to the voltage (high pressure mode, HP). This is in good agreement with experimental data published by *Schuurman* [8] and *Jepsen* [9]. The discharge has been operated at a maximum power of 1.26 W ($U = 1800$ V, $I = 700 \mu\text{A}$).

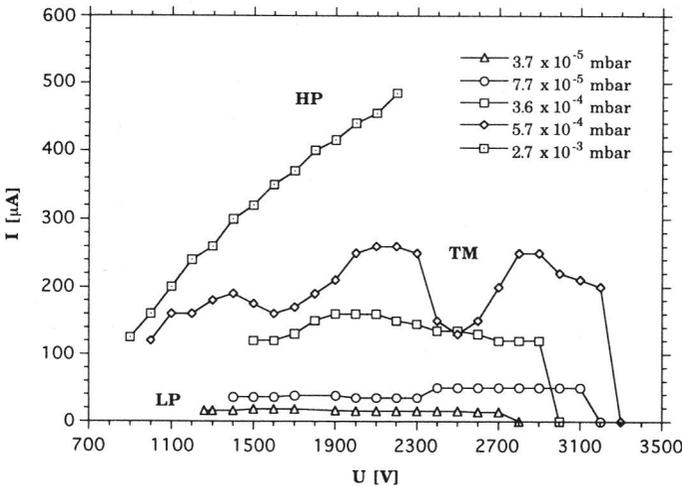


Figure 6 Discharge modes (Ar) showing different I/U characteristics. LP = low pressure, mode $p < 5 \times 10^{-4}$ mbar; TM = transition mode, 5×10^{-4} mbar $< p < 1 \times 10^{-3}$ mbar; HP = high pressure mode $p > 1 \times 10^{-3}$ mbar.

The kinetic energy distribution of the ions has been measured using the electrostatic deflector (see *Figure 4, d*). Calibration has been done using ions of known energy generated by the CH5-DF mass spectrometer. The constant of the deflector has been found to be $A = 1.45$ eV/V. The energy

resolving power is about 7% (no slits have been used before and after the deflector). *Figure 7* shows the energy distribution.

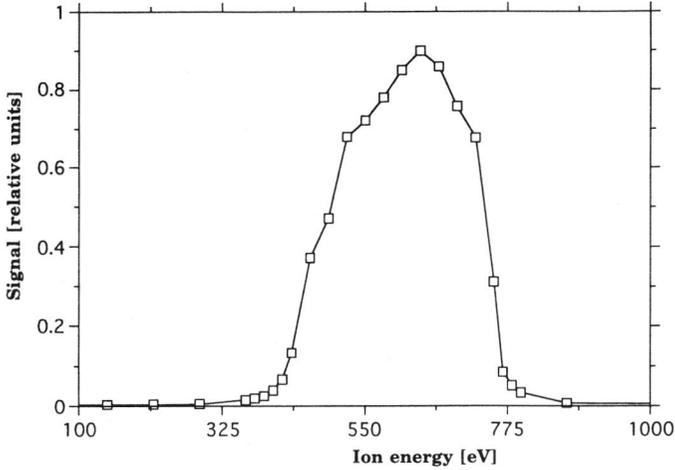


Figure 7 Energy distribution of the ions leaving the Penning ion source, $U = 1000$ V, $\langle E \rangle = 640$ V, (Ar).

The average ion energy ($\langle E \rangle$) is lower than the value which may be expected due to the anode potential. For the Penning ion source the average energy of the ions has been found to be proportional to the voltage applied to the ion source ($\langle E \rangle = 0.64 \times U$, energy given in eV). *Nagy* [10], *Helmer* [11] and *Jepsen* [9] have found the same effect for ion sources with similar design. However, they have reported a smaller energy spread (less than 10% of $\langle E \rangle$).

In order to get optimal mass resolution, the potentials of the deceleration lens system and the quadrupole analyzer were adjusted by slowly decreasing the deceleration potential until the ions had the optimal energy for analysis in the quadrupole (10 eV for maximum resolution). The potential of the electrostatic deflector is linked to the potential of the deceleration lens system.

The presence of multiply charged ions has been observed in discharges with Ar. ($\text{Ar}^+ = 100\%$, $\text{Ar}^{2+} = 3\%$, $\text{Ar}^{3+} = 0.1\%$ and $\text{Ar}^{4+} < 0.003\%$ at $U = 780$ V, $I = 15 \mu\text{A}$, $p = 8.5 \times 10^{-5}$ mbar). However, it has not been possible to detect any polyatomic argon ions (e.g. Ar_2^+). *Baumann et al.* [12] has reported multiply charged Ar ions up to Ar^{8+} produced by a Penning ion source equipped with an additional electron gun ($U = 0.8\text{-}5$ kV, $I = 50$ mA, $p = 1 \times 10^{-3}$ mbar).

After several hours of operation, light sputtering patterns consisting of variously colored concentric circles on the inside of the cathode plates have been observed. It has not been possible, however, to detect metal ions (from

Fe, Cr) produced by sputtering in the discharge as it is routinely done with conventional glow discharge sources.

The sensitivity of the Penning ion source has been estimated by measuring the ion current at known pressure. The ion current has been measured directly on the conversion dynode of the secondary electron multiplier. At full transmission of the ion optics and the quadrupole analyzer, a total ion current of 0.383×10^{-8} A at a pressure of 2.8×10^{-5} mbar has been obtained. The sensitivity has been calculated to be 1.4×10^{-4} A/mbar (for Ar) which is in the same order of magnitude as for a commercially available grid ion source for residual gas analysis (grid ion source for QMA 150, BALZERS, Hochvakuum AG, Zürich, Switzerland). Although only a fraction of all ions may be detected because of the long distance between ion source and detector, the value received is considerably high.

After the first experiments with the Penning ion source, it was found that any volatile organic compound may be used as a "discharge gas". Addition of argon is not required and has no measurable effect, except an additional signal at $m/z = 40$ (Ar^+) and a small signal at $m/z = 20$ (Ar^{2+}).

Spectra of some organic compounds are shown in *Table 1*. Usually, a sample pressure of 2.0×10^{-5} mbar is sufficient to obtain a good spectrum. Further optimization of the discharge cell could allow to measure at even lower pressure. At low discharge currents (typically 20 μA), the spectra are almost identical with their corresponding EI (70 eV) spectra. This fact allows to search mass spectra generated by the Penning ion source in conventional spectra databases containing EI spectra (Wiley, NIST). Some minor differences, however, were found for polychlorinated compounds (trichlorofluoromethane and 1,1,2-trichlorotrifluoroethane) which show Cl_2^+ fragments at $m/z = 70, 72, 74$ which are not present in the EI spectra.

Table 1

a) 4-methyl-2-pentanone

101 (2), 100 (26, M^+), 86 (1), 85 (23), 69 (1), 67 (2), 59 (4), 58 (57), 57 (30), 56 (2), 55 (1), 53 (1), 52 (1), 51 (1), 50 (3), 49 (1), 45 (1), 44 (6), 43 (100), 42 (17), 41 (31), 40 (6), 39 (14), 38 (6), 37 (1), 36 (12), 35 (1).

b) ethyl benzoate

151 (2), 150 (22, M^+), 149 (2), 135 (1), 123 (2), 122 (27), 107 (1), 106 (10), 105 (100), 91 (2), 79 (2), 78 (17), 77 (50), 76 (4), 75 (2), 74 (2), 65(1), 63 (1), 53 (1), 52 (4), 51 (22), 50 (14), 49 (2), 46 (1), 45 (5), 44 (18), 43 (3), 42 (2), 41 (1), 40 (6), 39 (3), 38 (2), 37 (2).

c) dimethyl sulfoxide

80 (4), 79 (4), 78 (96, M^+), 76 (3), 65 (4), 64 (4), 63 (100), 62 (10), 61 (15), 60 (1), 59 (1), 58 (2), 57 (1), 52 (1), 51 (1), 50 (2), 49 (2), 48 (10), 47 (11), 46 (11), 45 (28), 44 (5), 43 (1), 40 (1), 35 (7), 34 (6), 33 (3).

d) trichlorofluoromethane

119 (1), 117 (1), 105 (10), 103 (64), 101 (100), 96 (1), 94 (2), 84 (3), 82 (5), 78 (1), 74 (1), 72 (8), 70 (13), 68 (6), 66 (19), 51 (1), 49 (3), 47 (11), 38 (3), 37 (5), 36 (9), 35 (14).

e) 1,1,2-trichlorotrifluoroethane

155 (3), 153 (16), 151 (27), 134 (1), 132 (2), 121 (1), 119 (3), 118 (3), 117 (3), 116 (8), 105 (9), 103 (62), 101 (100), 99 (1), 98 (1), 97 (2), 96 (4), 94 (7), 87 (15), 85 (48), 84 (4), 82 (7), 81 (1), 80 (3), 78 (10), 74 (6), 72 (32), 70 (50), 69 (3), 68 (8), 67 (3), 66 (23), 63 (1), 62 (4), 61 (2), 60 (1), 59 (3), 54 (2), 51 (2), 50 (23), 49 (7), 48 (1), 47 (21), 44 (2), 43 (4), 38 (15), 37 (13), 36 (48), 35 (42).

Table 1 Spectra of some organic compounds, generated with the Penning ion source:

- a) 4-methyl-2-pentanone, $U = 511 \text{ V}$, $I = 10 \text{ } \mu\text{A}$, $p = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$;
- b) ethyl benzoate, $U = 539 \text{ V}$, $I = 20 \text{ } \mu\text{A}$, $p = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mbar}$;
- c) dimethyl sulfoxide, $U = 562 \text{ V}$, $I = 10 \text{ } \mu\text{A}$, $p = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mbar}$;
- d) trichlorofluoromethane, $U = 640 \text{ V}$, $I = 20 \text{ } \mu\text{A}$, $p = 4.4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$;
- e) 1,1,2-trichlorotrifluoroethane, $U = 825 \text{ V}$, $I = 20 \text{ } \mu\text{A}$, $p = 4.6 \times 10^{-5} \text{ mbar}$.

Conclusions

The preliminary results reported allow the conclusion that a Penning ion source may be successfully applied in organic mass spectrometry. Good sensitivity and rugged construction are some advantages of the design shown in this work. Mass spectra at low discharge currents are almost identical with their corresponding electron impact (EI) spectra.

Acknowledgments

We thank the Swiss National Science Foundation, Grant Nr. 20-31178.91 for financial support, David A. Dahl (Idaho National Engineering Laboratory) for the SIMION program, Beat Aebi (University of Bern) for the PC based quadrupole analyzer control unit and Dr. Peter Kofel (University of Bern) for many helpful discussions during the course of this research.

References

- 1 C. E. S. Phillips, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A64**, 172, (1898)
 - 2 F. M. Penning, *Physica* **3**, 873-894, (1936)
 - 3 R. Mason, D. Milton, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **91**, 209-225, (1989)
 - 4 D. Carazzato, M. J. Bertrand, *Proceedings of the 40th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*; Washington, DC, May 31 - June 5, 1992, pp 216-217
 - 5 W. Knauer, *J. Appl. Phys.* **33**, 2093-2099, (1962)
 - 6 M. J.-F. Suter, R. M. Stepnowski, U. P. Schlunegger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **12**, 417-419, (1989)
 - 7 D. A. Dahl, J. E. Delmore, SIMION, Version 4.0 for PC, Idaho National Engineering Laboratory, Idaho Falls (1988)
 - 8 W. Schuurman, *Physica* **36**, 136-160, (1967)
 - 9 R. L. Jepsen, *J. Appl. Phys.* **32**, 2619-2626, (1961)
 - 10 J. L. Nagy, *Nucl. Instrum. Methods* **32**, 229-234, (1965)
 - 11 J. C. Helmer, R. L. Jepsen, *Proc. IRE* 1920-1925, (1961)
 - 12 H. Baumann, E. Heinicke, K. Bethge, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **19(2)**, 88-90, (1972)
-

Decomposition of Organic Compounds to Elemental Species in a Low Pressure Penning Ion Source

M. Kohler and U. P. Schlunegger

Institut für organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

Rapid Communications in Mass Spectrometry (submitted)

Positive and negative ions from volatile organic compounds are generated in a low pressure (2×10^{-5} mbar) Penning ion source. The source can perform either standard electron impact ionization (EI) or break molecules down into small fragments and even single atoms. Experiments, partially with labeled compounds, show the occurrence of fragments like B^+ , C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , O^+ , OH^+ , H_2O^+ , C^{2+} , $C_2H_2^+$, O_2^+ , Cl^+ and Cl_2^+ .

The degree of fragmentation can be controlled by the discharge current. At low discharge currents, spectra are almost identical to those generated by electron impact ionization. At high discharge currents, the intensity of the molecular ion and the main fragments decreases and the sample is decomposed to its elemental species. Spectra of negative ions showed strong fragmentation, independent of the discharge current. $[M-H]^-$ or large fragment ions were not found. Negative ions detected were: H^- , C_2^- , C_2H^- , BH_2^- , BO^- , BO_2^- , S^- , F^- , Cl^- , Cl_2^- , Br^- , Br_2^- .

Introduction

A variety of different ionization techniques are applied in mass spectrometry to accomplish different analytical needs. Besides its ion yield, the degree of fragmentation is one of the most important properties of a ionization method. "Soft" ionization methods like fast-atom bombardment (FAB), electrospray ionization (ESI) or matrix-assisted laser desorption ionization (MALDI) are suitable for ionization of large molecules and obtaining the molecular weight of a compound. "Hard" ionization methods like electron impact ionization (EI) or ionization in an inductively coupled plasma (ICP) are applied for organic compounds or inorganic species to obtain information about structure and elemental composition.

A low pressure Penning ion source for volatile organic compounds has been developed and described recently [1]. This source typically operates at a pressure of 2×10^{-5} mbar. In the positive ion mode, it can either perform standard EI ionization or break molecules into small fragments and even single atoms. This is a domain which is normally reserved to ICP mass spectrometry [2] or glow discharge mass spectrometry [3].

The drawback of these techniques is that they require to maintain a pressure gradient of several orders of magnitude between ion source and analyzer.

In this work, detailed investigations of the fragmentation of organic molecules at different operating conditions and on formation of positively and negatively charged ions are presented.

Experimental

A schematic drawing of the Penning ion source is shown in *Figure 1*. It consists of two circular plates (cathodes, $d = 20$ mm) separated by a coaxial cylindrical anode ($l = 20$ mm). The cathodes contain two magnets (0.9 T) which maintain an axial magnetic field. The ion source is surrounded with a cubic box to maintain a pressure differential of two orders of magnitude between ion source and analyzer. An inlet system for liquid samples has been constructed which allows to mix the sample with various gases. The sample is fed through a Teflon™ tube into the ion source. The pressure in the anode cylinder of the Penning ion source was measured with a cold cathode pressure gauge (TPG 300, BALZERS, Hochvakuum AG, Zürich, Switzerland).

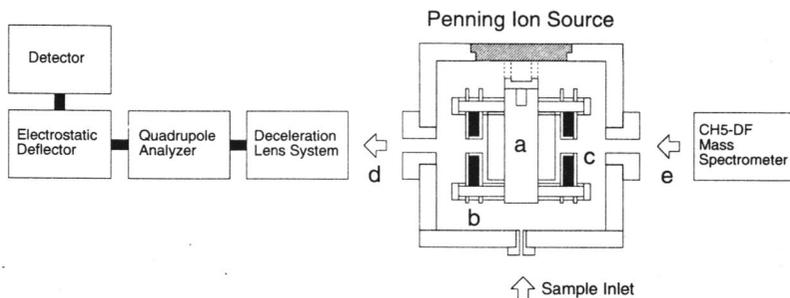


Figure 1 Schematic representation of the setup of the instrument. Penning ion source: anode (a), cathodes (b), magnets (c). Ion beam from Penning ion source (d). Ion beam from CH5-DF for calibration (e).

The lower pressure limit at which the Penning ion source can be operated is about 2×10^{-5} mbar. In order to generate positively charged ions, the anode potential is set between 500 and 1800 V and the cathodes are grounded. Negative ions may be generated by setting the cathodes to -500-1800 V and the anode to ground potential. Depending on both, the pressure and the voltage, discharge currents may be between $3 \mu\text{A}$ and several hundred μA .

Ions formed in the plasma are decelerated and focused by a deceleration lens system similar to [4]. Mass analysis is done in a quadrupole analyzer (QMA 150, BALZERS, Hochvakuum AG, Zürich). In order to eliminate neutrals and photons, an electrostatic deflector (90°) is located between the

quadrupole analyzer and the detector. After deflection, positive ions are detected with a secondary electron multiplier ($U = -1400$ V), negative ions are detected on the first dynode of the secondary electron multiplier which is used as a Faraday cup. For all experiments, optimization of the potentials of the deceleration lens system, quadrupole analyzer and electrostatic deflector were done by monitoring the M^+ signal or the most intensive fragment ion. Spectra are registered with a WindoGraf™ recorder (Gould Inc., Valley View, Ohio, USA) on paper or on floppy disk.

In order to enhance the ion currents for negative ions, the source has been modified after carrying out the major part of the experiments described. Considering the potentials in the Penning ion source it's easy to see, that only positive ions can leave the inner region of the anode cylinder in axial direction. The potential in the center of the source is positive, but still below the anode potential. It drops to zero towards the cathodes where the positive ions leave the plasma. In radial direction, the potential rises up to the potential of the anode. Therefore, negative ions generated in the center are extracted radially. This has been taken into consideration by drilling two additional holes of the same diameter (4 mm) in the anode cylinder and turning the Penning ion source by 90 degrees. Without this modification, only negative ions formed close to the cathode can be detected. This was corroborated by measuring the energy of the ions. Positive ions have a kinetic energy of only 60% of the theoretical value set by the anode voltage. Thus, they are formed in the inner region of the anode cylinder. In order to compare the two designs, 1,1,2-trichlorotrifluoroethane has been analyzed in both, the conventional and the modified Penning ion source.

Materials

Benzene- d_6 (99.5 atom % D) and dimethyl sulfoxide- d_6 (99.5 atom % D) were purchased from Chemische Fabrik Uetikon (Switzerland); all non deuterated reagents: ethyl benzoate (purum), benzene (puriss. p.a), dimethyl sulfoxide (purum), trimethyl borate (purum) and 1,1,2-trichlorotrifluoroethane (puriss. p.a.) were obtained from FLUKA, Buchs (Switzerland) and used without further purification.

Results and Discussion

Positive Ions

It has been demonstrated in [1] that mass spectra, generated by the Penning ion source at discharge currents of 3-20 μA show a fragmentation pattern very similar to those obtained by EI ionization. If higher anode voltages are applied, discharge currents may be raised up to 200 μA . It has been observed that with increasing discharge current, the abundance of the molecular ion and the most intensive EI fragments is decreasing. At the same time, new fragments ("low mass" fragments) in the mass range from $m/z = 1-28$ arise. Spectra of Ethyl benzoate have been measured at different discharge currents at constant pressure in order to find the relation between operating conditions of the Penning ion source and the degree of fragmentation.

Figure 2 shows the relative intensity of the main EI fragments of Ethyl benzoate ($m/z = 150$ (M^+), $m/z = 122$, $m/z = 105$, $m/z = 77$ and $m/z = 51$). The best efficiency for EI similar ionization is found at a discharge current of $I = 20 \mu\text{A}$. At a discharge current of $I = 120 \mu\text{A}$, the signal of the ion with $m/z = 105$ decreases to 20% of the value at $I = 20 \mu\text{A}$ and simultaneously, the intensity of the molecular ion at $m/z = 150$ decreases to 27% of the initial value. The ratio of $m/z = 122$, 105, 77 and 51 to $m/z = 150$ (M^+) is not dependent on the discharge current (see Figure 3). For the "low mass" fragments ($m/z = 12-32$), a substantial increase in intensity is found with increasing discharge current (see Figure 4.)

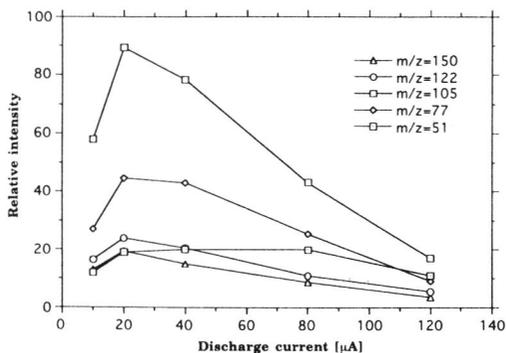


Figure 2 Intensity of the main EI fragments of ethyl benzoate at increasing discharge current, $p = 1.0 \times 10^{-4}$ mbar, $U = 550-911$ V (positive ions).

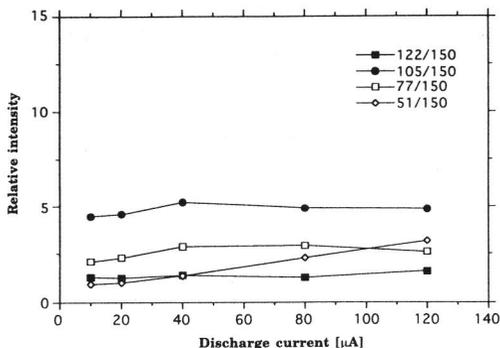


Figure 3 Ratio of main EI fragments of ethyl benzoate with $m/z = 122, 105, 77$ and 51 to $m/z = 150$ (M^+) at increasing discharge current, $p = 1.0 \times 10^{-4}$ mbar, $U = 550-911$ V (positive ions).

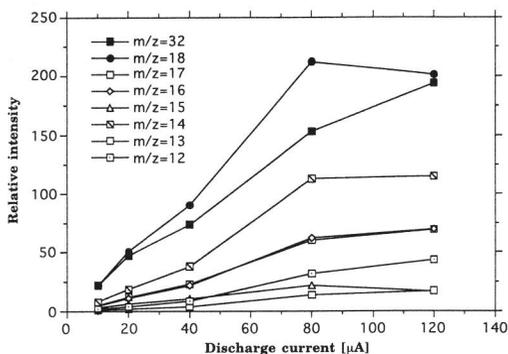


Figure 4 Intensity of the "low mass" fragments of ethyl benzoate at increasing discharge current, $p = 1.0 \times 10^{-4}$ mbar, $U = 550-911$ V (positive ions).

The intensity of $m/z = 12$ has increased 27 times, $m/z = 32$ has increased 9 times. The same sample has been analyzed in a CH7-A mass spectrometer with a standard EI (70 eV) source. Below $m/z = 18$, no ions could be detected. The occurrence of these "low mass" fragments is therefore shown to be specific to the Penning ion source. Applying EI ionization, this mass range provides rarely substantial spectral information. Other approaches to use this range for analytical purposes have been done by *Chong and Houk* [5], who describe decomposition of organic compounds to C^+ and other atomic species in experiments with GC/ICP-MS.

In order to investigate the composition of these species, experiments with deuterium labeled compounds were done. The mass range from $m/z = 1$ to $m/z = 28$ of the spectra of benzene and benzene- d_6 are compared in *Figure 5* and *Figure 6*. Both of the spectra contain a signal at $m/z = 12$ for

C⁺. In the spectrum of benzene, signals at $m/z = 2$ (H_2^+), $m/z = 13$ (CH^+), $m/z = 14$ (CH_2^+), $m/z = 15$ (CH_3^+), $m/z = 18$ (H_2O^+) and $m/z = 26$ ($C_2H_2^+$) occur. Benzene-d₆ shows the corresponding fragments at $m/z = 4$ (D_2^+), $m/z = 14$ (CD^+), $m/z = 16$ (CD_2^+), $m/z = 18$ (CD_3^+), $m/z = 20$ (D_2O^+) and $m/z = 28$ ($D_2H_2^+$). Thus clear evidence is given that the Penning ion source is able to decompose organic molecules to small fragments and even to single atoms.

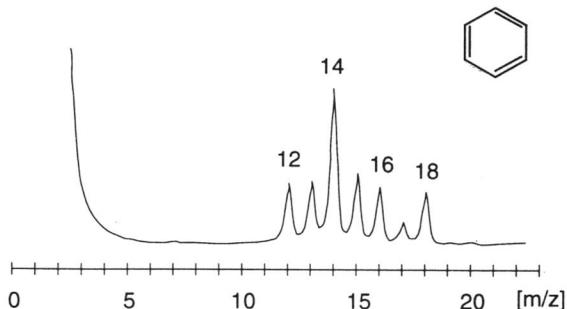


Figure 5 Spectrum (positive ions) of benzene, $p = 6.1 \times 10^{-5}$ mbar, $I = 200 \mu A$, $U = 1145$ V, $m/z = 0-22$.

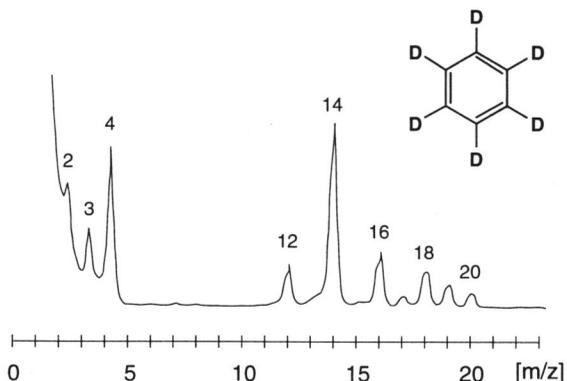


Figure 6 Spectrum (positive ions) of benzene-d₆, $p = 4.8 \times 10^{-5}$ mbar, $I = 100 \mu A$, $U = 1020$ V, $m/z = 0-22$.

As it has been shown before, the intensity of these “low mass” fragments is enhanced substantially with increasing discharge currents while the intensity of the molecular ion and the main fragments is decreased. Measurements at low discharge current (15 μA) have shown that the intensity ratios of ions in the range from $m/z = 1-28$ are the same as at high discharge current (200 μA). Their abundance, however, is very low. In order to confirm these results, a second experiment with dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfoxide-d₆ has been carried out. The mass range

between $m/z = 1-28$ has been measured for both compounds. The results have been the same as for benzene and benzene- d_6 with some minor differences of signal intensities. However, an interesting difference has been detected between the EI mass spectrum and the Penning ion source mass spectrum of dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfoxide- d_6 . The EI spectrum of these compounds does not contain $m/z = 76$. In both spectra generated by the Penning ion source, both dimethyl sulfoxide, and dimethyl sulfoxide- d_6 as well, it has been found that with increasing discharge current a strong signal at $m/z = 76$ is appearing (Figure 7). It is evident that this fragment has to be free of hydrogen respectively deuterium. Solving the atomization puzzle leads to CS_2 ($M = 76$) which is produced in the plasma of the Penning ion source in a ion-molecule reaction. This is in good agreement with the observations made in the mass range from $m/z = 1-28$ where species originating from decomposition of the sample to single atoms and small fragments are present.

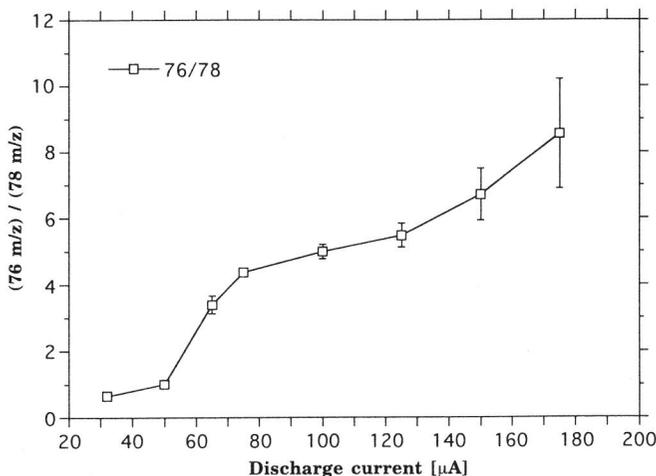


Figure 7 Formation of CS_2 ($m/z = 76$) from dimethyl sulfoxide ($m/z = 78$, M^+) at $p = 7.0 \times 10^{-5}$ mbar (positive ions).

With halogenated organic compounds, e.g. 1,1,2-trichlorotrifluoroethane signals of Cl^+ and Cl_2^+ have been found [1]. It has been even possible to measure B^+ from trimethyl borate, the ratio of $m/z = 10$ to $m/z = 11$ representing the natural $^{10}B/^{11}B$ isotopic pattern has been found. However, the amount of B^+ formed is very small and only detectable due to no spectral overlap between $m/z = 10$ and $m/z = 11$.

Negative Ions

Negative ions can be produced with the Penning ion source if the anode is set to ground and the cathodes to a negative potential of -500 to -1800 V. Unlike as in conventional negative chemical ionization (NCI) or electron capture negative ion (ECNI) mass spectrometry, no molecular ions or larger fragments could be observed. The Penning ion source performs a very "hard" ionization, thus negative ion spectra of organic compounds containing C, H and O all look very similar. Comparison with deuterium labeled dimethyl sulfoxide and benzene were made to investigate the composition of the fragments observed. The spectra are shown in *Figure 8* and *Figure 9*.

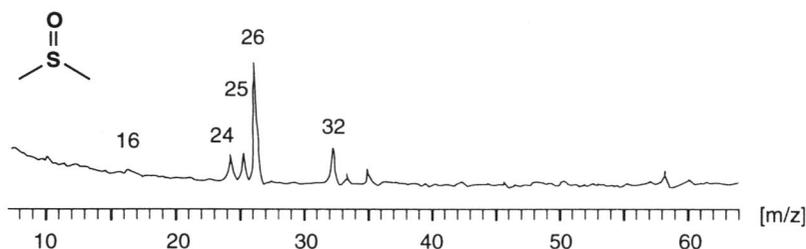


Figure 8 Spectrum (negative ions) of dimethyl sulfoxide, $p = 1.2 \times 10^{-4}$ mbar $I = -95 \mu\text{A}$, $U = -825$ V.

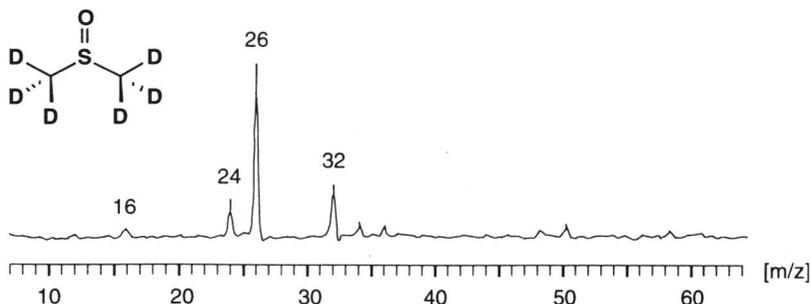


Figure 9 Spectrum (negative ions) of dimethyl sulfoxide- d_6 , $p = 1.1 \times 10^{-4}$ mbar $I = -95 \mu\text{A}$, $U = -782$ V.

The main difference between the two spectra is that the signal at $m/z = 25$ is missing in the spectrum of the dimethyl sulfoxide- d_6 . The relative intensity of the ion at $m/z = 26$, however, is higher in the deuterated compound. This leads to the conclusion that the species C_2H^- respectively C_2D^- are present. Because no ions of $m/z = 28$ have been detected from dimethyl sulfoxide- d_6 , no C_2D_2^- and therefore no C_2H_2^- is formed. The ion at

$m/z = 26$ represents C_2D^- , respectively CN^- (background). *Aplin et al.* [6] have found species like C_2H^- , C_4H^- and C_6H^- in negative ion spectra of anisole and aniline measured with electron impact ionization (EI, 70 eV). Spectra of compounds containing only C, H and O (e.g. ethyl benzoate) show no ions at $m/z = 32$. The signal at $m/z = 32$ must consequently be S^- . Another heteroatom which can be clearly seen in negative ion spectra generated with the Penning ion source is boron. *Figure 10* shows a spectrum of trimethyl borate. BO_2^- and BO^- fragments at $m/z = 43$ and $m/z = 27$ and BH_2^- at $m/z = 13$ with correct isotope ratio (1:5) have been found.

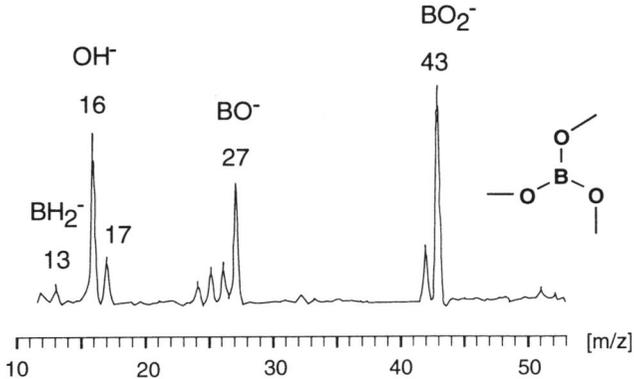


Figure 10 Spectrum (negative ions) of trimethyl borate, $p = 2.4 \times 10^{-4}$ mbar, $I = -200 \mu A$, $U = -856$ V, baseline corrected.

With halogens the highest sensitivities have been observed. All spectra measured show strong signals of their halogen atoms. The carbon skeleton is only represented by weak signals at $m/z = 12$ and $m/z = 24$. No $[M-H]^-$ ions or fragments containing C and H have been observed. No dependence of the fragmentation pattern on the discharge current or pressure has been found. The ion current rises with increasing discharge current and pressure. Other samples containing fluorine, chlorine and bromine have been analyzed, for example 2,3-dibromo-propionic acid ethyl ester and difluorodibromomethane. In all cases, only signals of the halogen atoms (F^- , Cl^- , Br^-) and some weak signals of C_2^- and CN^- (background) have been detected. *Figure 11* shows the negative ion spectrum of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane. Signals at $m/z = 19$, $m/z = 35$, 37 and $m/z = 70$, 72 , 74 represent F^- , Cl^- and Cl_2^- respectively. In *Figure 12* the spectrum of the same sample, measured with the modified Penning ion source (turned by 90 degrees) is shown. The S/N ratio of this spectrum demonstrates that the extraction efficiency for negative ions is considerably better. The sensitivity for positive ions is lower than before, however.

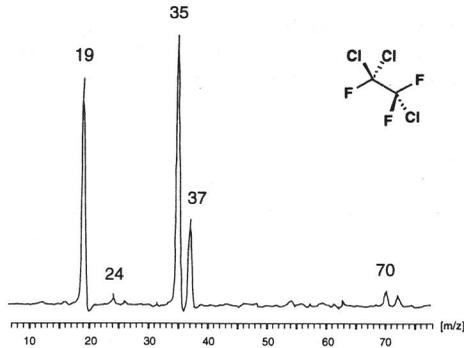


Figure 11 Spectrum (negative ions) of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane (conventional Penning ion source), $p = 1.9 \times 10^{-5}$ mbar, $I = -45 \mu\text{A}$, $U = -1379$ V.

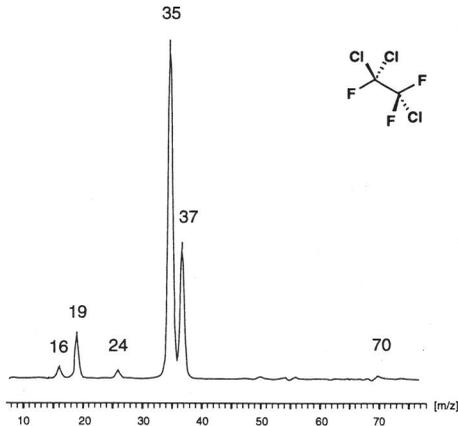


Figure 12 Spectrum (negative ions) of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane (modified Penning ion source), $p = 6.3 \times 10^{-5}$ mbar, $I = -200 \mu\text{A}$, $U = -910$ V.

Ionization mechanism

The strong fragmentation observed for positive and negative ions leads to the presumption that the primary ionization mechanism is electron impact ionization (EI) respectively ion pair production (for negative ions). Mixing additional gases (Ar, CO_2) with the sample showed no significant difference in intensity and fragmentation pattern of positive and negative ions. Chemical ionization and electron capture ionization may be excluded as possible mechanisms by the occurrence of strong fragmentation and the low pressure in the ion source.

Conclusions

The penning ion source is a useful tool for decomposing organic molecules into elemental species. The degree of fragmentation may be controlled by the discharge current. High ion currents and good sensitivity are obtained. In the negative ion mode, the Penning ion source may be used as a sensitive detector for halogenated molecules and compounds containing boron, sulfur or other elements which easily form negative ions.

Acknowledgments

We thank the Swiss National Science Foundation, Grant Nr. 20-31178.91 for financial support, David A. Dahl (Idaho National Engineering Laboratory, Idaho Falls, USA) for the SIMION program and Dr. Peter Kofel (University of Bern) for many helpful discussions during the course of this research.

References

- 1 M. Kohler, U. P. Schlunegger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* (accepted September 20, 1993)
- 2 A. L. Gray, *Adv. Mass Spectrom.* **11B**, 1674-1693, (1989)
- 3 F. L. King, W. W. Harrison, *Mass Spectrom. Rev.* **9**, 285-317, (1990)
- 4 M. J.-F. Suter, R. M. Stepnowski, U. P. Schlunegger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **12**, 417-419, (1989)
- 5 N. S. Chong, R. S. Houk, *Appl. Spectrosc.* **41**, 66-74, (1987)
- 6 R. T. Aplin, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3180-3186, (1965)

4.3. Liste der verwendeten Substanzen

Name	Qualität	Hersteller
Argon	99.9994 %	Carbagas, Bern
Benzoesäureethylester	purum	FLUKA, Buchs
Benzol	puriss. p.a.	FLUKA, Buchs
Benzol-d ₆	99.5 Atom % D	Chemische Fabrik Uetikon
Dibromdifluormethan	purum	FLUKA, Buchs
2,3-Dibrompropionsäureethylester	purum	FLUKA, Buchs
Dimethylsulfoxid	purum	FLUKA, Buchs
Dimethylsulfoxid-d ₆	99.5 Atom % D	Chemische Fabrik Uetikon
Flavon	> 95 %	synthetisiert
Helium	99.99990 %	Carbagas, Bern
Tetramethylsilan	99.8 %	Chemische Fabrik Uetikon
1,1,2-Trichlortrifluorethan	puriss. p.a.	FLUKA, Buchs
Trichlorfluormethan	puriss. p.a.	FLUKA, Buchs
Trimethylborat	purum	FLUKA, Buchs

4.4. Literaturverzeichnis

- 1 A. L. Burlingame et al., *Anal. Chem.*, **1978**, *50*, 346R
 - 2 A. L. Gray, *Adv. Mass Spectrom.*, **1989**, *11B*, 1674
 - 3 N. S. Chong, R. S. Houk, *Appl. Spectrosc.*, **1987**, *41*, 66
 - 4 F. L. King, W. W. Harrison, *Mass Spectrom. Rev.*, **1990**, *9*, 285
 - 5 R. Mason, D. Milton, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1989**, *91*, 209
 - 6 A. J. Dempster, *Proc. Phil. Soc.*, **1935**, *75*, 755
 - 7 M. S. B. Munson, F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 2621
 - 8 *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1993**, *4(7,8)*
 - 9 J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science*, **1989**, *246*, 64
 - 10 R. D. Smith, J. A. Loo, C. G. Edmonds, C. J. Barinaga, H. R. Udseth, *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 882
 - 11 M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 2299
 - 12 M. Barber, R. S. Bordoli, G. J. Elliott, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 645A
 - 13 H. D. Beckey (ed): *Principles of Field Ionisation and Field Desorption Mass Spectrometry*, Oxford: Pergamon Press, 1977
 - 14 R. D. Macfarlane, D. F. Torgerson, *Science*, **1976**, *191*, 920
 - 15 R. C. Dougherty, *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 625A
 - 16 R. T. Aplin, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3180
 - 17 D. F. Hunt, F. W. Crow, *Anal. Chem.*, **1978**, *50*, 1781
 - 18 E. A. Stemmler, R. A. Hites, *Electron Capture Negative Ion Mass Spectra of Environmental Contaminants and Related Compounds*, VCH Publishers, 1988
 - 19 E. A. Stemmler, R. A. Hites, *Biomed. Environ. Mass Spectrom.*, **1988**, *15*, 659
 - 20 J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, **1897**, *44*, 293
 - 21 F. W. Aston, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1919**, *19*, 317
 - 22 U. P. Schlunegger, *Advanced Mass Spectrometry*, Pergamon Press, **1980**, ISBN 0 08 023842 4, chapter 2
-

-
- 23 R. E. March, R. J. Hughes, *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*, Wiley, 1989, ISBN 0-471-85794-7
 - 24 E. Mathieu, *J. Math. Pures Appl. (J. Liouville)*, 1868, 13, 137
 - 25 N. W. McLachlan, *Theory and Applications of Mathieu Functions*, Clarendon, Oxford, 1947
 - 26 M. V. Buchanan, R. L. Hettich, *Anal. Chem.*, 1993, 65, 245A
 - 27 R. J. Cotter, *Anal. Chem.*, 1992, 21, 1027A
 - 28 R. Meier, P. Eberhardt, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1993, 123, 19
 - 29 M. J.-F. Suter, R. M. Stepnowski, U. P. Schlunegger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1989, 12, 417
 - 30 A. E. Schoen, J. W. Amy, J. D. Ciupek, R. G. Cooks, P. Dobberstein, G. Jung, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1985, 65, 125
 - 31 Colutron Research Corporation, 5420 Arapahoe, Boulder, CO 80303, USA.
 - 32 W. Paul, H. Steinwedel, *Z. Naturforschg.*, 1953, 8a, 448
 - 33 W. Paul, H. Steinwedel, Ger. Pat. 944 900, 1956, U.S. Pat. 2 939 952, 1960
 - 34 Finnigan MAT Corporation, San Jose, California, USA
 - 35 J. N. Louris, J. S. Brodbelt-Lustig, R. G. Cooks, G. L. Glish, G. J. Van Berkel and S. A. McLuckey, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1990, 96, 117
 - 36 R. E. Kaiser, Jr., R. G. Cooks, G. C. Stafford, Jr., J. E. P. Syka, P. H. Hemberger, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1991, 106, 79
 - 37 J. D. Williams, K. Cox, K. L. Morand, R. G. Cooks, K. Julian, R. E. Kaiser, 39th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Nashville, TN, 1991, p. 1481
 - 38 R. E. March, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1992, 118/119, 71
 - 39 R. E. March, *Org. Mass Spectrom.*, 1991, 26, 627
 - 40 R. G. Cooks, G. L. Glish, S. A. McLuckey, R. E. Kaiser, *C&EN*, 1991, March 25, p. 26
 - 41 D. A. Dahl, J. E. Delmore, SIMION, Version 4.0 for PC, Idaho National Engineering Laboratory, Idaho Falls, 1988
 - 42 Gerthsen, Kneser, Vogel, *PHYSIK*, 14. Auflage, Springer Verlag, 1982, ISBN 3-540-11369-X
 - 43 Wutz, Adam, Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, 2. Auflage, Vieweg, 1982
 - 44 R. K. Boyd, J. H. Beynon, *Org. Mass Spectrom.*, 1977, 12, 163
-

-
- 45 R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam, 1973
 - 46 R. D. Petrasso, *Nature*, **1990**, *343*, 21
 - 47 A. Vertes, R. Gijbels, F. Adams, *Mass Spectrom. Rev.*, **1990**, *9*, 71
 - 48 F. Paschen, *Ann. Phys.*, **1889**, *37*, 69
 - 49 Leybold-Heraeus GmbH, Grundlagen der Vakuumtechnik, Berechnungen und Tabellen, Kat.-Nr. 199 89, Auflage 01.86, **1986**, Seite 91
 - 50 C. E. S. Phillips, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1898**, *A64*, 172
 - 51 F. M. Penning, *Physica*, **1936**, *3*, 873
 - 52 F. M. Penning, *Physica*, **1937**, *4*, 71
 - 53 E. B. Hooper, *Adv. Electronics Electron. Phys.*, **1969**, *27*, 295
 - 54 E. Heinicke, W. Nickel, B. Rang, K. Bethge, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **1976**, *23*, 1061
 - 55 V. Alexander, J. Linders, H.-J. Lippold, H. Niedrig, T. Sebald, *Radiat. Eff.*, **1982**, *59*, 183
 - 56 W. Schuurman, *Physica*, **1967**, *36*, 136
 - 57 J. C. Helmer, R. L. Jepsen, *Proc. IRE*, **1961**, 1920
 - 58 R. L. Jepsen, *J. Appl. Phys.*, **1961**, *32*, 2619
 - 59 R. F. Bonner, J. E. Fulford, R. E. March, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1977**, *24*, 255
 - 60 S. P. Markey, F. P. Abramson, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 2375
 - 61 Firag, AG für industrielle Messtechnik, 8123 Ebmatingen
 - 62 RECOMA 20 cobalt-rare earth magnets, RECOMA Inc., Boonton, NJ, USA
 - 63 BALZERS Hochvakuum AG, 8035 Zürich
 - 64 G.-W. Oetjen, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, **1976**, Verlag Chemie, Weinheim, ISBN 3-527-20000-2, Band 3, Seite 106
 - 65 Maag Technic AG, Dübendorf
 - 66 Varian MAT GmbH, Bremen, Deutschland
 - 67 Fritz Weber, 8122 Pfaffenhausen
 - 68 Huber+Suhner, 9100 Herisau
 - 69 Beat Aebi, Institut für organische Chemie, Universität Bern
 - 70 Gould Inc., Valley View, Ohio, USA
 - 71 R. M. Stepnowski, Institut für organische Chemie, Universität Bern
-

-
- 72 Edwards High Vacuum, Manor Royal Crawley, Sussex RH10 2LW, England
- 73 Friedli & Co., 3098 Köniz
- 74 MicroSim Corporation, Irvine, CA 92178, USA
- 75 P. Kofel, H. Reinhard, U. P. Schlunegger, *Org. Mass Spectrom.*, **1991**, *26*, 463
- 76 M. J.-F. Suter, H. Gfeller, U. P. Schlunegger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1989**, *3*, 62
- 77 Loughborough Sound Images Ltd., Loughborough Leics, LE11 0QE, England
- 78 Markus Stöckli, Institut für organische Chemie, Universität Bern
- 79 Peter Kofel, Institut für organische Chemie, Universität Bern
- 80 J. L. Nagy, *Nucl. Instrum. Methods*, **1965**, *32*, 229
- 81 H. Baumann, E. Heinicke, K. Bethge, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **1972**, *19(2)*, 88
- 82 K. J. Goodman, J. T. Brenna, *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 1088
- 83 D. H. Chace, D. S. Roe, D. S. Millington, 41st ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, San Francisco, CA, **1993**
- 84 D. H. Chace, F. P. Abramson, *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 2724
- 85 P. J. Savickas, *Rev. Sci. Instrum.*, **1991**, *62*, 77
-

4.5. Dank

An dieser Stelle sei allen gedankt, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Speziell

- Herrn Prof. Dr. Urs P. Schlunegger für seine Unterstützung, die angenehme Zusammenarbeit und für die Herstellung der Penning-Ionenquelle in seiner Werkstatt.
 - Dr. Peter Kofel für die Hilfe bei den Experimenten auf dem QqQ-MS, die zahlreichen Diskussionen über “Zen and the Art of Physics”, seine kompetente Hilfe bei technischen Problemen und beim Umgang mit Differentialgleichungen, sowie für die Durchsicht von Teilen des Manuskripts.
 - allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Schlunegger für die gewährte Unterstützung.
 - den Herren Oetliker, Gfeller und Zwahlen von der Apparatewerkstatt des Theodor-Kocher-Instituts für den Bau des Vakuumsystems und die professionelle Herstellung einer Reihe von Komponenten aus Stahl und Keramik.
 - dem Team der Materialverwaltung des Instituts für organische Chemie für die vielen Dienstleistungen.
 - dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und dem Kanton Bern für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.
-

4.6. Index

A

a-Achse 76
 abbremsen von Ionen 24
 Ablenkradius 18, 21
 Akquisition 66
 Altersbestimmung 11
 Analysator 12
 Äquipotentiallinien 67
 Arbeitsgerade 76
 Arbeitspunkt 20
 Argon/Kohlendioxid 99
 Atomisierung 91, 100
 Atomstrahl 15
 Aufenthaltszeit 101
 Auflösung 20, 50, 60, 76
 Ausbeute an Ar⁺-Ionen 110
 axial modulation 27

B

Bayard-Alpert-Druckmesszelle 64
 Benzoesäureethylester 78, 87, 95, 103
 Benzol 82, 86, 92
 Benzol-d₆ 82, 93
 Beryllium-Kupfer-Legierung 23
 Beschleunigungsspannung 60
 Bessel'sche Funktionen 39
 Bewegungsgleichung 41
 Bildungspotential 52
 Biopolymere 11
 Bremsoptik 52
 Brønsted-Säuren 14

C

C⁺ 84
 C₂D₂⁺ 84
 C₂H₂⁺ 84
²⁵²Cf plasma desorption 15
 CD⁺ 84
 CD₂⁺ 84
 CD₃⁺ 84
 CDEM 23, 60, 63
 CH⁺ 84

CH₂⁺ 84
 CH₃⁺ 84
 CH₅-DF-Massenspektrometer 59, 101
 CH₇-A-Massenspektrometer 79
 chemical reaction interface 44, 91
 Chemische Ionisation 14, 100
 CID 27, 32
 collision induced dissociation 27, 32, 102
 Conflat[®] 48
 constant neutral loss 61
 continuous dynode multiplier 23, 60, 63

D

D₂⁺ 84
 Datenakquisition 55
 daughter ion search 61
 Deflektor 50
 Detektor 12
 Dibrompropionsäureethylester, (2,3-), 97
 Di-Tertiäramylphenol 15
 Dibromdifluormethan 96
 Dimethylsulfoxid 85, 87, 93
 Dimethylsulfoxid-d₆ 85, 94
 Dioxine 16
 dissoziativer Resonanzeinfang 16
 Distanzringe 46
 Dopingkontrolle 11
 doppelfokussierende Massenspektrometer 22
 Dosierventil 64
 Drehschieberpumpe 60
 Driftstrecke 21
 Druckdifferential 47
 Durchführungen 47
 Dynoden 23

E

E/E₀ 103
 ECNI 16, 44
 EI 13
 EI/CI-Ionenquelle 60, 64
 Einlasssystem 48
 electron capture negative ionization 16, 44
 electrospray ionization 14
 elektrisches Feld 67
 Elektrometer 22

Elektronenstoss-Ionisation 13
elektrostatischer Analysator 21
elektrostatischer Deflektor 53
Emissionsstrom 60
Empfindlichkeit 60, 75
Endplatten 46
Energie-Filter 22
Energieanalysator 54
Energieanalyse 73
Energieverteilung 74
Entladungsmodi 39, 71
Entladungsspannung 50
Entladungsstrom 50
erster feldfreier Raum 32
Extraktion 65
Extraktionspuls 111

F

FAB 15
Faraday-Auffänger 52
fast atom bombardment 15
Feldachsenpotential 52
field desorption 15
Filament 64
Flavon 103
flüssige Proben 57
fourier transform mass spectrometry 20
Fourier-Transformation 21
Fragmentierung 12, 92
FTMS 20

G

gasförmige Proben 57
Gitter-Ionenquelle 76
Gleichstromverstärker 60
Glimmentladung 35
glow discharge ionization 13
Glyzerin 15
Golddichtungen 63

H

H₂⁺ 84
Halogene 92
halogenierte Verbindungen 44
harte Ionisation 12
HD⁺ 84

Helium 65
Heteroatome 92, 100
high magnetic field mode 71
high pressure mode 71
hyperbolische Zelle 39

I

ICP-MS 13, 91
ICR 20
image current 21
Impuls-Filter 18
inductively coupled plasma 13
instabiles Verhalten 71
Integral-Spektrum 20
ion cyclotron resonance 20
Ionen-Ionen Reaktion 109
Ionenausbente 99
Ionenoptik 28
Ionenpaarbildung 16
Ionenquelle 12
Ionenstrahl 15
Ionenzerstäuber-Pumpe 38
Ionisationsmechanismus 100
ionspray 14
Isotopenverhältnisse 11
ITD™ 25
ITMS™ 25

K

Kalibrierung 45, 73
Kaltkathoden-Messzelle 37, 48, 57, 60, 64
Knudsen-Strömung 30
Kohlenstoffdisulfid 91
Kollision 30
Kollisionsgas 103
Kollisionszelle 32, 59
Konversionsdynode 23, 55, 75
Konversionselektrode 63, 106

L

Laplace-Gleichung 28, 39
Lastwiderstand 61
Leistung 71
Leitwert 31, 47
Leuchtschirm 22
Lichtbogen 35

linked scan unit 60
 Liouville-Theorem 24
 liquid-SIMS 15
 Lorentz-Kraft 18
 low magnetic field 71
 "low mass" Fragmente 80
 low pressure mode 71

M

Macor[®] 45
 magnetischer Analysator 18
 Magnetronfrequenz 37, 43
 "main" Fragmente 80
 MALDI 14
 mass-selective axial instability 27
 Massenspektrograph 18
 MAT-Flansche 48
 Mathieu'sche Differentialgleichung 19, 25
 Matrix 14
 Mattauch-Herzog 23
 mehrfach geladene Ionen 75
 Metallteilchen 75
 metastable peak matching 61
 Methyl-2-pentanon, (4-), 88
 MIKE-Spektren 32, 103
 mittlere Energie 52, 74
 mittlere freie Weglänge 30
 modifizierte Penning-Ionenquelle 69
 molekulare Strömung 31
 Moleküliön 12
 MS/MS-Experimente 32
 (MS)ⁿ-Experimente 21, 27
 msp 8103 60

N

Nadelventil 48
 NCI 16
 negative chemical ionization 16
 Neutralteilchen 32, 53
 Nier-Johnson 32, 59

O

O⁺ 84
 OD₂⁺ 84
 ODH⁺ 84
 "off-axis"-Detektor 59, 60, 63, 106

OH⁺ 84
 OH₂⁺ 84
 Optimierung 57
 Optokoppler 53

P

p/I Kurven 72
 Parabelspektrograph 18
 parallele Platten 35
 Partialdruck 57
 particle beam interface 14
 Penning-Ionisation 100
 Penning-Ionenquelle 45
 Penning-Zelle 37
 Pestizide 16
 Photonen 53
 Photoplatten 23
 Plasma 34, 61, 70
 Plasmapotential 101
 Potential 67
 Potentialarray 28
 potentielle Energie 52
 Potentiometer 56
 Produkte 32
 Protonenaffinität 14
 Pulsgenerator 66
 pV-Durchfluss 31

Q

Quadrupol-Massenfilter 18
 QqQ-Massenspektrometer 64, 109
 Quellendurchführung 73
 Quistor 25, 65

R

R_{10%} 76
 Raumladung 39, 70
 Reaktandgas 14
 Reaktion 65
 resonance ejection 27
 Resonanzeinfang 16
 rf-only 20, 33
 Rotameter 48
 Rückstandsanalytik 11

S

S/N Verhältnis 98
 Saugvermögen 31, 47
 Schliffkolben 48
 Schubstange 62
 Sektor 60
 Sekundärelektronen 23, 108
 Sekundärelektronenvervielfacher 23, 52, 76
 selective parent ion search 61
 Signalprozessorkarte 65
 SIMION 28, 67, 107
 space-charge depression 70
 Spalten 60
 Spaltprodukte 15
 Spannungsteiler 55, 61
 Speicheroszillograf 65
 SPICE 61
 sputtering patterns 75
 Stabilitätsdiagramm 19, 26, 76
 stille Entladung 35
 Stossquerschnitt 30
 Strom/Spannungskurven 71
 SWIFT 21

T

Teflon® 48
 Teilchendichte 30, 35
 Temperatur 35
 Tetramethylsilan 89, 96
 thermospray 14
 "time of flight" Analysator 21
 TMS320C25 65
 Totalionenstrom 99
 Trajektorien 28
 transition mode 71
 Transmission 24
 "trapping"-Frequenz 37, 43
 "trapping"-Potential 26
 "trapping"-Spannung 20, 39, 43, 44
 Trenntransformator 53
 Trichlortrifluorethan, (1,1,2-), 90, 97
 Trichlorfluormethan 90
 Trimethylborat 88, 95
 triple stage quadrupol 33
 Turbomolekularpumpe 60

U

Umschaltphase 110

V

Verlustleistung 61
 Verstärkung 76
 Viton® 48
 Vorläufer 32
 Vorvakuumlínie 48
 Vorvakuumpumpen 60
 Vorverstärker 54

W

weiche Ionisationsmethoden 14
 Windograf® 55

Z

Zeitspektrum 111
 zweiter feldfreier Raum 32
 Zyklotronfrequenz 37, 43
 Zylinderkondensator 21
 zylindrische Zelle 39

4.7. Lebenslauf

- 1964 Geboren am 19. September in Solothurn, Sohn von Susanna und Rudolf Kohler-Eberhard.
- 1971-1977 Primarschule in Luterbach.
- 1977-1979 Bezirksschule (Progymnasium) am Oberstufenzentrum Derendingen-Luterbach.
- 1979-1983 Kantonsschule Solothurn, Matura Typus C
- 1983 Praktikum in der Cellulose Attisholz AG (Luterbach), Entwicklung und Optimierung neuer Methoden zur Herstellung von Cellulose, Mitarbeit in der Qualitätskontrolle und in der Analytik.
- 1984-1989 Studium der Chemie an der Universität Bern
- 1989 Lizentiat in Chemie (Naturstoffsynthese) bei Prof. Dr. R. Scheffold am Institut für organische Chemie der Universität Bern.
- 1989-1991 Studium der Informatik am Institut für Informatik und angewandte Mathematik der Universität Bern (Nebenfach-Abschluss 1991).
- 1989-1993 Doktorat in Chemie (Massenspektrometrie) bei Prof. Dr. U. P. Schlunegger am Institut für organische Chemie der Universität Bern.
-

