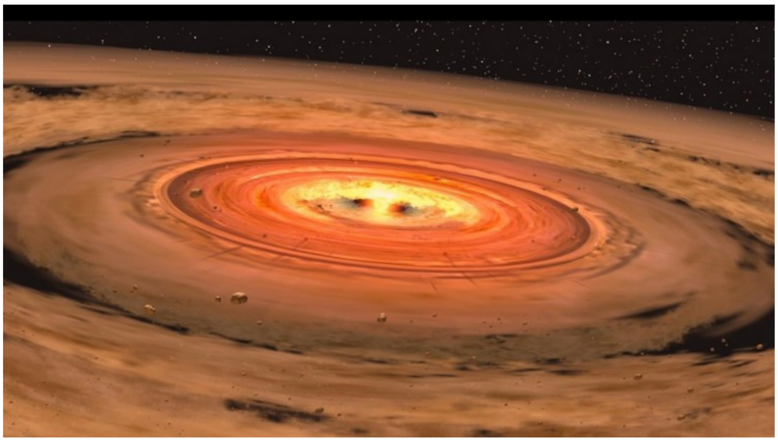
4) Flugzeit-Massenspektrometer

Die Massenspektroskopie *trennt* ionisierte Gasteilchen nach ihrer Masse und ermöglicht dadurch die Bestimmung der Atom- bzw. Molekülarten in einem Gasgemisch. Sie ersetzt somit eine chemische Analyse.

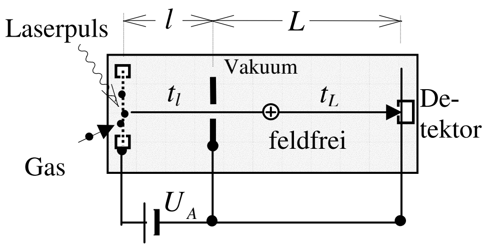
Meist erfolgt die Trennung der Ionen durch deren unterschiedliches Bewegungsverhalten in einem *elektromagnetischen* Überlagerungsfeld. Doch die Erzeugung starker Magnetfelder erfordert schwere Eisenkerne und große Ströme. Das kommt für den mobilen Einsatz (Raumsonden) nicht in Frage. Dort wird das Flugzeit-Massenspektrometer verwendet, welches nur ein elektrisches Feld benötigt und daher klein und leicht ist, aber mehr Elektronik erfordert.

In der Kometensonde Rosetta der Europäischen Weltraumbehörde ESA kam ein Flugzeitmassenspektrometer zum Einsatz. Die Sonde erreichte 2014 den Kometen Tschurjumow Gerassimenko. In diesem Kometen haben sich Spuren der Urgeschichte des Sonnensystems erhalten. Seit der Entstehung unseres Sonnensystems vor 4,6 Milliarden Jahren hat



sich die chemische Zusammensetzung und das Isotopenverhältnis kaum verändert, weil der Komet während seiner Existenz sehr weit von der Sonne entfernt wenig Wärme ausgesetzt war. Mittels Flugzeitmassenspektrometrie sollte untersucht werden, welche Zusammensetzung die Akkretionsscheibe hatte, aus der schließlich unser Sonnensystem entstand.

Das zu analysierende Gasgemisch wird zunächst auf einer Unterlage *ad*sorbiert. Laserpulse setzen dann einzelne Atome bzw. Moleküle zu einem definierten Zeitpunkt wieder frei und ionisieren sie dabei. Die Ionen werden dann auf einer der Strecke l durch die Spannung U_A beschleunigt. Anschließend durchlaufen sie eine feldfreie Driftstrecke der Länge L. Je nach Masse m und Ladung q ergeben sich unterschiedliche Flugzeiten T vom Ablösezeitpunkt bis zur Detektierung.



Berechnung der Flugzeit, Rückschluss auf die spezifische Ladung der untersuchten Ionen:

a) Beschleunigungsstrecke

Das Teilchen mit der Masse m und der Ladung q wird durch die Beschleunigungsspannung U_A auf der Strecke l konstant mit $a = \frac{F}{m} = \frac{q \cdot E}{m} = \frac{q}{m} \cdot E = \frac{q}{m} \cdot \frac{U_A}{l}$ beschleunigt.

Bei konstanter Beschleunigung a nimmt die Geschwindigkeit konstant zu: $v = a \cdot t$.
In jeder Sekunde vergrößert sich v um den gleichen a-Wert.

Für den denjenigen Ort x, zu welchem das Teilchen bis zum beliebigen Zeitpunkt t gelangt, gilt $x = ½\, a\, t^2$.
Das ist *analog* zum senkrechten Fall, bei dem die konstante Beschleunigung $g = 9{,}81 m/s^2$ die Falltiefe $y = ½\, g\, t^2$ für den beliebigen Zeitpunkt t bewirkt.

Um herauszubekommen, wieviel Zeit t_l das Teilchen für die Beschleunigungstrecke l benötigt, stellen wir $x = ½\, a\, t^2$ nach t um. Ergebnis: $t_l = \sqrt{\frac{2\cdot l}{a}}$. Einsetzen von t_l in die Geschwindigkeitsgleichung $v = a\cdot t$ liefert die Endgeschwindigkeit $v_l = a\cdot t_l$.
Auf der Driftstrecke L geht es nun unbeschleunigt mit dieser Geschwindigkeit weiter.
Bei Bewegung mit konstanter Geschwindigkeit haben wir allgemein $v = \Delta x / \Delta t$.

b) <u>Driftstrecke</u>

Mit $v = v_l$, $\Delta x = L$ und $\Delta t = t_L$ ergibt sich die Driftzeit $t_L = L / v_l$.

Mit $v_l = a\cdot t_l$ wird daraus $t_L = \frac{L}{a\cdot t_l}$.

c) <u>Gesamtlaufzeit</u>

Die Gesamtlaufzeit ist die Summe aus t_l und t_L:

$T = t_l + t_L = t_l + \frac{L}{a\cdot t_l} = t_l \cdot\left(1+\frac{L}{a\cdot t_l^2}\right)$. Aus $t_l = \sqrt{\frac{2\cdot l}{a}}$ folgt $t_l^2 = \frac{2\cdot l}{a}$.

Einsetzen ergibt $T = t_l\cdot\left(1+\frac{L}{\cancel{a}\cdot\frac{2\cdot l}{\cancel{a}}}\right) = t_l\cdot\left(1+\frac{L}{2\cdot l}\right)$.

Jetzt $a = \frac{q\cdot U_A}{m\cdot l}$ in $t_l = \sqrt{\frac{2\cdot l}{a}} = \sqrt{\frac{2\cdot l}{1}\cdot\frac{1}{a}}$ einsetzen: $t_l = \sqrt{\frac{2\cdot l\cdot}{1}\cdot\frac{m\cdot l}{q\cdot U_A}} = l\cdot\sqrt{\frac{2\cdot m}{q\cdot U_A}}$.

Ergebnis: $T = l\cdot\sqrt{\frac{2\cdot m}{q\cdot U_A}}\cdot\left(1+\frac{L}{2\cdot l}\right) = \sqrt{\frac{2\cdot m}{q\cdot U_A}}\cdot\left(l+\frac{L\cdot\cancel{l}}{2\cdot\cancel{l}}\right) = \underline{\underline{\sqrt{\frac{2\cdot m}{U_A\cdot q}}\cdot\left(l+\frac{L}{2}\right)}}$

d) <u>Umkehrung</u>

Die Längen l und L , sowie die Spannung U_A sind bekannt. Die Zeit T wird gemessen.
Deshalb liefert die letzte Gleichung Information über die Teilcheneigenschaften.

Quadrieren ergibt $T^2 = \frac{2\cdot m}{U_A\cdot q}\cdot\left(l+\frac{L}{2}\right)^2 \;\Big|\; \cdot\frac{U_A}{2\cdot(l+L/2)^2}$ ergibt $\boxed{\frac{m}{q} = \frac{U_A\cdot T^2}{2\cdot(l+L/2)^2}}$

e) <u>Beispiel</u>

In einem Flugzeit-Massenspektrometer werden Lithiumhydridionen $^{6,7}\mathrm{LiH}^+$ durch einen Laserpuls abgelöst und auf der Strecke $l = 5\,cm$ mit $1400\ V$ beschleunigt. Nach Durchlaufen der $L = 45\,cm$ langen Driftstrecke misst man die Flugzeit $T = 3\,\mu s$.
Folgende Isotope sind möglich: $^6\mathrm{Li}\ ^1\mathrm{H}^+$, $^7\mathrm{Li}\ ^1\mathrm{H}^+$, $^6\mathrm{Li}\ ^2\mathrm{D}^+$ oder $^7\mathrm{Li}\ ^2\mathrm{D}^+$.

Isotop	$^6\mathrm{Li}\ ^1\mathrm{H}^+$	$^7\mathrm{Li}\ ^1\mathrm{H}^+$	$^6\mathrm{Li}\ ^2\mathrm{D}^+$	$^7\mathrm{Li}\ ^2\mathrm{D}^+$
Masse	$m = 7u$	$m = 8u$	$m = 8u$	$m = 9u$

Mit der atomaren Masseneinheit $u = 1{,}66\cdot 10^{-27}\,kg$
Welches Isotop wurde detektiert?

Lösung:
Alle vier Isotope sind einfach geladen. Also gilt jeweils $q = e$.

Aus $\frac{m}{q} = \frac{2 \cdot U_A \cdot T^2}{(2l+L)^2}$ folgt $\frac{m}{u} = \frac{2 \cdot e \cdot U_A \cdot T^2}{u \cdot (2l+L)^2} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} C \cdot 1400 V \cdot (3 \cdot 10^{-6} s)^2}{1,66 \cdot 10^{-27} kg \cdot (2 \cdot 0,05 m + 0,45 m)^2} = 8,03$

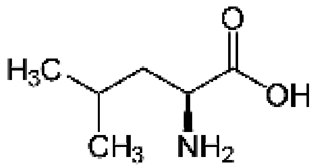
Es handelt sich also um $^{7}Li\ ^{1}H^{+}$ oder $^{6}Li\ ^{2}D^{+}$.

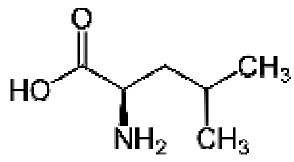
Aufgaben

1) Beschreibe den Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers. Fertige eine Skizze an.
2) Leite die Formeln $t_l = \sqrt{\frac{2 \cdot l}{a}}$ und $t_L = \frac{L}{a \cdot t_l}$ für die beiden Laufzeiten her.
3) Im Jahre 1969 wurde in der Nähe der australischen Stadt Murchison ein Meteorit gefunden, in welchem präsolare Siliciumcarbid-Partikel nachgewiesen wurden.
Das Flugzeitmassenspektrometer der Kometensonde Rosetta sollte u.a. erforschen, ob auf dem Kometen Tschurjumow Gerassimenko ebenfalls dieses Mineral zu finden ist, welches älter ist als unser Sonnensystem.
Ein $^{28}Si\ ^{12}C^{2+}$ - Ion trägt die Ladung $q = 2e$ und besitzt eine Masse von $m = 30u$.
Berechne die Flugzeit des ionisierten Moleküls, wenn es auf der Strecke $l = 5cm$ mit 1400 V beschleunigt wird und die Driftstrecke $L = 45cm$ lang ist.

4) Vergleiche die Aussagefähigkeit der Braunschen Röhre und des Flugzeitmassenspektrometers bzgl. der Information über die Teilcheneigenschaften. Erkläre im Detail.

5) Enantiomere sind Paare chemischer Verbindungen, welche räumlich spiegelbildlich zu einander sind. Aus thermischen Gründen existiren beide Sorten jeweils gleich häufig. Homochiralität liegt vor, wenn anstatt des gleichgewichtigen Gemisches, nur *eine* Sorte vorliegt. Dies ist in allen *lebenden* Organismen der Fall. So haben beispielsweise alle natürlich vorkommenden Aminosäuren die L-Form (leavus) und die meisten biologisch relevanten Zucker besitzen die D-Form (dexter). Die dazu spiegelbildlichen Formen sind üblicherweise biologisch inaktiv oder sogar toxisch. Die Anreicherung der einen Art ist also essentiell für die Entstehung des Lebens aus anorganischer Materie. Woher der Symmetriebruch kommt, ist bis heute ungeklärt. Möglicherweise fand diese Vorraussetzung für das Leben bereits im kosmischen Staub statt, welcher polarisierter Strahlung aus einer Supernova ausgesetzt war. Vielleicht könnten Kometen Auskunft geben, denn auf dem in Australien niedergegangenen Murchison-Meteoriten wurde eine Unsymmetrie der beiden Leucine Enantiomere festgestellt. Deshalb sollte das Flugzeitmassenspektrometer der Rosettasonde u.a. versuchen Leucin auf Tschurjumow Gerassimenko nachzuweisen.


L-Leucine


D-Leucine

Aufgabe: Die Summenformel von Leucin lautet $C_6H_{13}NO_2$. Die Masse ist somit $m = 131u$.
Frage: Mit welcher Spannung wurde das einfach ionisierte Molekül beschleunigt, wenn die Flugzeit $T = 7,23 \mu s$ betrug? ($l = 5cm$ und $L = 45cm$)

Lösungen

1) Siehe Text
2) Siehe Text
3) $T = \sqrt{\frac{2 \cdot m}{U_A \cdot q}} \cdot \left(l + L/2 \right) = 4{,}1 \mu s$
4) Die Braunsche Röhre macht keine Aussage über die Masse m und die Ladung q des Teilchen (Elektrons), welches hindurch fliegt. Jedes beliebige geladene Teilchen fliegt auf derselben Flugbahn. Ein Teilchen mit größerer Masse tritt mit geringerer Geschwindigkeit aus der Anode aus. Im Ablenkkondensator verweilt es daher länger. Die seitliche Beschleunigung ist dort durch die größere Masse jedoch in demselben Maße geringer, wie die Verweildauer größer ist.

   Die Flugzeit im Flugzeitmassenspektrometer hängt vom Quotienten m/q ab.

   Es gilt $T = K \cdot \sqrt{\frac{m}{q}}$ mit der Konstanten $K = \sqrt{\frac{2}{U_A}} \cdot \left(l + \frac{L}{2} \right)$. Durch Messung der Flugzeit gewinnt man also eine Information über die Teilchenparameter. Würde man in der Braunschen Röhre die Flugzeit messen, so erhielte man die gleiche Information.

5) Aus $T^2 = \frac{2 \cdot m}{U_A \cdot q} \cdot \left(l + \frac{L}{2} \right)^2$ folgt $U_A = \frac{2 \cdot m}{T^2 \cdot q} \cdot \left(l + \frac{L}{2} \right)^2$. Einsetzen ergibt $U_A = 3932{,}6 V$.