

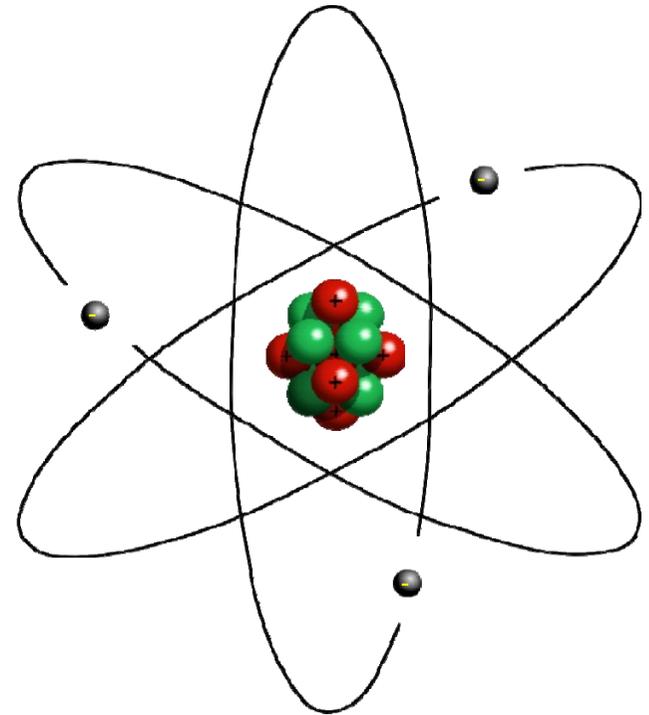
Isotope

- Aufbau der Atome
 - Jedes Atom besteht aus **Protonen**, **Neutronen** und Elektronen
 - Die Anzahl an Protonen im Atomkern bestimmt die Atomart (Element)
(Im ungeladenen Atom ist die Anzahl Protonen = Elektronen)
 - Atome einer Art mit unterschiedlicher Anzahl Neutronen bezeichnet man als Isotope

- Beispiel zur Nomenklatur



- Z: Anzahl der Protonen
 - N: Anzahl der Neutronen
 - A: Massezahl (= Z + N)
- Die Protonenanzahl ist für jedes Element festgelegt, A ergibt sich aus Z und N, daher genügt die Angabe ${}^{13}\text{C}$ für eine eindeutige Bezeichnung eines Atoms
 - $M_Z = 1,6726231 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
 - $M_N = 1,6749543 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
 - $M_e = 9,100939 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$



Wichtige Begriffe

Was ist die Ordnungszahl (Z)?

Anzahl der Protonen

Was ist ein Proton?

Subatomares Teilchen mit positiver Ladung. Die Anzahl der Protonen im Atomkern bestimmt das Element.

Was ist ein Neutron (N)?

Ungeladenes subatomares Teilchen.

Was ist die Massenzahl (A)? $A = N + Z$

Die Summe der Protonen und Neutronen im Atomkern.

Was ist ein Isotop?

Ein Atomsorte (Nuklid), die die gleiche Ordnungszahl, aber eine unterschiedliche Anzahl von Neutronen und daher unterschiedliche Massenzahlen hat.

Wichtige Begriffe

Was sind Isotone?

Eine Gruppe von Atomen mit selber Neutronenzahl (N).

Was sind Isobare?

Nuklide mit der gleichen Massenzahl (A), aber verschiedener Ordnungszahl (Z).

Was ist radioaktiver Zerfall?

Zerfall eines Isotops in ein anderes Isotop mit einer energetisch stabileren Konfiguration des Atomkerns.

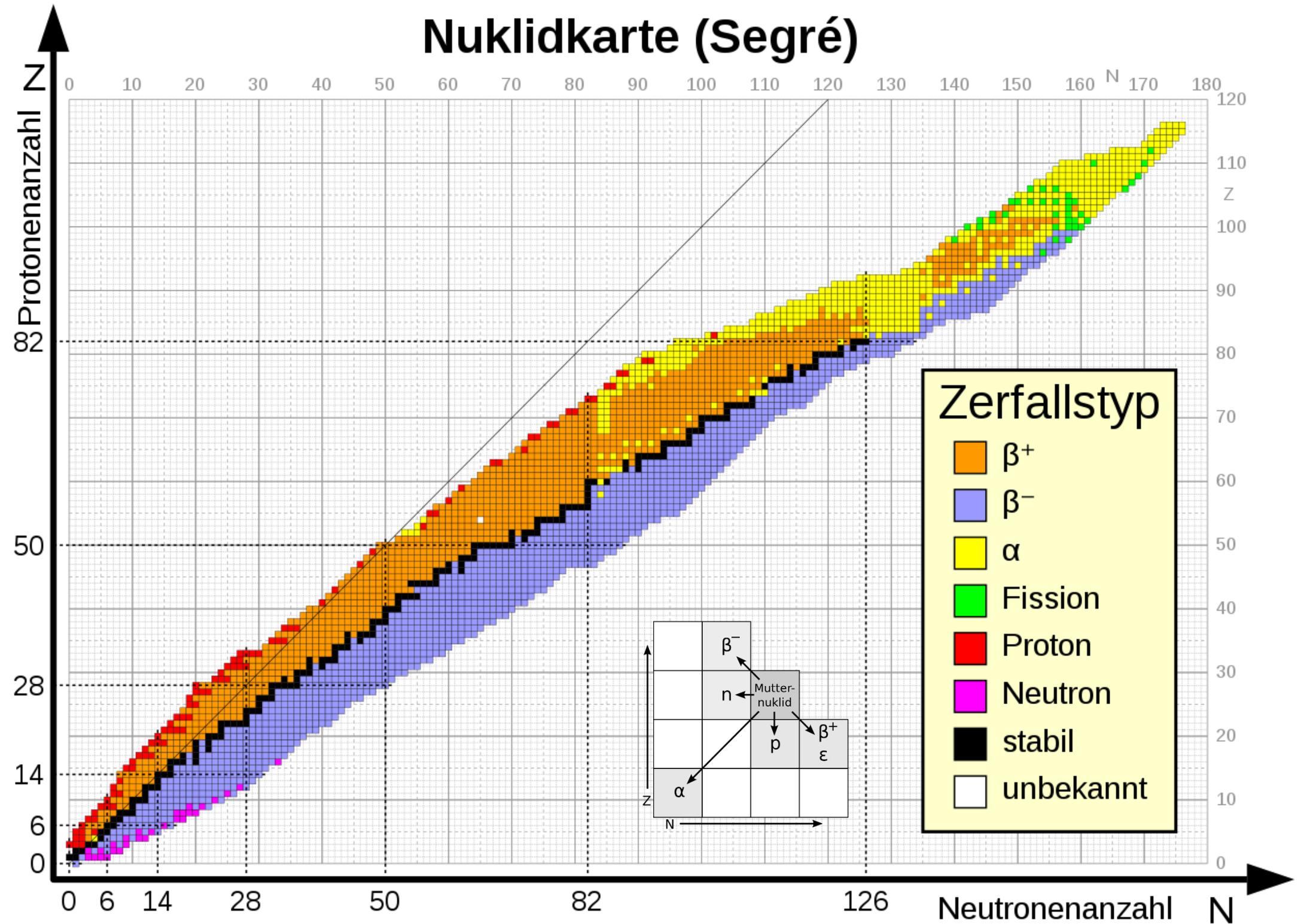
Was ist ein radioaktives Isotop?

Ein Isotop, das mit der Zeit radioaktiv zerfällt.

Was ist ein stabiles Isotop?

Ein Isotop, das keinen radioaktiven Zerfall aufweist.

Nuklidkarte (Segré)



Isotope

- Isotope sind Atome eines Elements, die sich in der Anzahl der Neutronen unterscheiden.
- Isotope unterscheiden sich (fast) nicht in ihren chemischen Eigenschaften, da diese vor allem durch die Elektronenhülle bestimmt werden, aber in einigen physikalischen Eigenschaften (Masse!)
 - Diffusionsgeschwindigkeit (kinetischer Fraktionierungseffekt, unvollständiger Transport)
Bei gegebener Temperatur ist in idealen Gasen ist die kinetische Energie je Molekül gleich

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2$$
$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{m_2/m_1}$$

Beispiel Kohlenstoffmonoxid m_1 : $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, m_2 : $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$

$v_1/v_2 = 1.035$

ca. 3,5% höhere Durchschnittsgeschwindigkeit des Moleküls mit dem leichten Sauerstoffisotop

→ leichte Moleküle haben eine höhere Geschwindigkeit

Die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften wirken sich aber auch bei chemischen oder biologischen Prozessen aus (→ Isotopeneffekte).

Häufige Isotope in Biomolekülen

Wasserstoff	Atomgewicht relative Häufigkeit	¹ H 1,00782 99,9885%	² H 2,0141 0,0115%	³ H <i>t_{1/2} = 13,3 J</i>	
Kohlenstoff	Atomgewicht relative Häufigkeit	¹² C 12,0000 98,93%	¹³ C 13,0033 1,107%	¹⁴ C <i>t_{1/2} = 5730 J</i>	
Stickstoff	Atomgewicht relative Häufigkeit	¹⁴ N 14,0031 99,632%	¹⁵ N 15,0001 0,368%		
Sauerstoff	Atomgewicht relative Häufigkeit	¹⁶ O 15,9949 98,93%	¹⁷ O 16,9991 0,038%	¹⁸ O 17,9991 0,205%	
Schwefel	Atomgewicht relative Häufigkeit	³² S 31,97207 94,39%	³³ S 32,97146 0,76%	³⁴ S 33,96787 4,29%	³⁶ S 35,96708 0,02%

Die monoisotopische Masse ist nicht gleich der Masse, die im Periodensystem angegeben wird!

Einheiten der Isotopenhäufigkeit – atom%

- Abundanz (atom%)
 - Häufigkeit eines Isotops in 100 Isotopen eines Elements

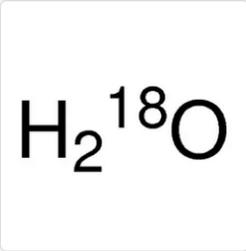
$$\text{atom\% } ^{13}\text{C} = \frac{^{13}\text{C}}{^{13}\text{C} + ^{12}\text{C}} \times 100 = F \times 100$$

	¹² C	¹³ C	¹⁴ C
Atomgewicht	12,0000	13,0033	
Relative natürliche Häufigkeit	98,93%	1,107%	<i>t_{1/2} = 5730 J</i>

$$\text{atom\% } ^{18}\text{O} = \frac{^{18}\text{O}}{^{18}\text{O} + ^{17}\text{O} + ^{16}\text{O}} \times 100 = F \times 100$$

	¹⁶ O	¹⁷ O	¹⁸ O
Atomgewicht	15,9949	16,9991	17,9991
Relative natürliche Häufigkeit	98,93%	0,038%	0,205%

- Anwendung insbesondere bei hoher künstlicher Markierung



Alle Fotos (1)

329878 ▶ Sigma-Aldrich.

Wasser-18O

★★★★★ (0)

(for PET), 97 atom % ¹⁸O

Synonym(e):
¹⁸O Wasser

Lineare Formel:
H₂¹⁸O

SKU	Packungsgröße	Verfügbarkeit	Preis
329878-250MG	250 MG	✓ Versandbereit am 26. Oktober 2022 Details... 🚚	125,00 €
329878-1G	1 G	✓ Only 1 left in stock (more on the way) Details...	382,00 €
329878-20G	20 G	✓ Only 3 left in stock (more on the way) Details... 🚚	3.800,00 €
329878-50G	50 G	✓ Versandbereit am 26. Oktober 2022 Details... 🚚	7.580,00 €

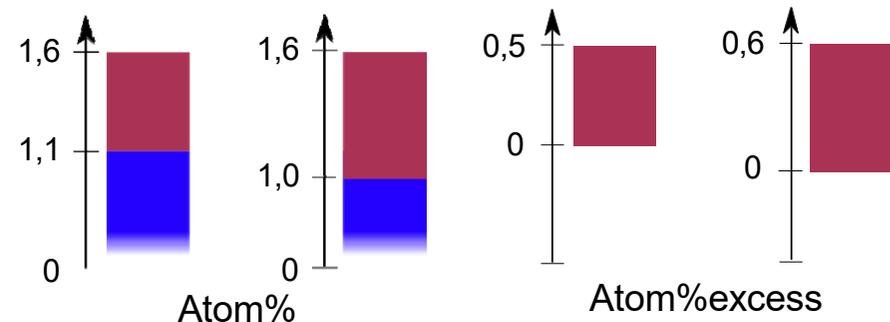
Einheiten der Isotopenhäufigkeit - APE

- Atom%excess (APE)
 - Häufigkeit (atom%) über einem Basisniveau

$$\text{atom\%excess} = \left(\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{13}\text{C} + ^{12}\text{C}} \right)_{\text{Markiert}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{13}\text{C} + ^{12}\text{C}} \right)_{\text{Basis}} \right) \times 100$$

$$= \text{atom\%}_{\text{Markiert}} - \text{atom\%}_{\text{Basis}}$$

- APE-Werte können einfach verrechnet werden, ohne dass der „Hintergrund“ (das Basisniveau) herausgerechnet werden muss
- Basisniveau kann für verschiedene Kompartimente in einem Experiment unterschiedlich sein (z.B. durch Unterschiede in den natürlichen Häufigkeiten durch Fraktionierung)
- Anwendung bei Tracer-Experimenten
- APE ist eine relative Angabe



Einheiten der Isotopenhäufigkeit – Delta

- Delta-Wert (δ ‰)
 - Relativer Wert gegenüber einem einheitlich festgelegten Referenzwert

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \times 1000 = \left(\frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

mit

$$R = \frac{\text{Anzahl schwere Isotope}}{\text{Anzahl leichte Isotope}} = \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \quad \left(\text{vgl. } F = \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{13}\text{C} + {}^{12}\text{C}} = \frac{R}{R+1} \right)$$

R: Angabe eines Verhältnisses

F: Angabe einer Konzentration

Einheiten der Isotopenhäufigkeit – Delta

- Delta-Wert (δ ‰)
 - Wird genutzt, um minimale Änderungen in der Isotopenzusammensetzung darzustellen (insbesondere Änderungen in den natürlichen Häufigkeiten)
 - z.B. für C: $0 \text{ ‰} = 1,1057 \text{ atom\% } ^{13}\text{C}$
 - $5 \text{ ‰} = 1,1111 \text{ atom\% } ^{13}\text{C}$
 - Die Angabe relativer Unterschiede wird genutzt, weil die Messung von Differenzen von Isotopenhäufigkeiten wesentlich einfacher ist als absolute Isotopenhäufigkeiten zu bestimmen (vgl. Messtechnik)

Einheiten: Delta-Wert

- Klassifikation der Referenzsubstanzen für Deltawerte
 - Primärstandards
 - häufig nur virtuell existierende oder nicht mehr vorhandene Substanzen, die als **Bezugspunkt für die Angabe** der Deltawerte dienen
 - Sekundärstandards
 - reale Substanzen, die gegen Primärstandards geeicht wurden und zur Kalibrierung der Geräte genutzt werden (verwaltet von IAEA, NIST)
 - Arbeitsstandards
 - reale Substanzen, die gegen die Sekundärstandards geeicht wurden und bei Messungen in regelmäßigen Abständen mitbestimmt werden
z. B. Acetanilid, Koffein (für C und N)



Primärstandards

- Referenzsubstanzen für Deltawerte (Primärstandards):

Kohlenstoff: Carbonat (Belemnite) aus der PeeDee-Formation (V-PDB)

$$^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,0111802 \quad \Rightarrow 1,10566 \text{ atom}\%^{13}\text{C}$$

die Kalibrierung erfolgt über die Festlegung der Referenz-Substanz NBS19 $\equiv +1,95\text{‰}$ vs. V-PDB

Stickstoff: Luftstickstoff (N_2 Air)

$$^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 0,0036765 \quad \Rightarrow 0,366303 \text{ atom}\%^{15}\text{N}$$

Sauerstoff/Wasserstoff: Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW)

$$^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0,00200520 \quad \Rightarrow 0,20011872 \text{ atom}\%^{18}\text{O}$$

(in Karbonaten wird Sauerstoff auch vs. PDB angegeben)

$$^2\text{H}/^1\text{H} = 0,00015576 \quad \Rightarrow 0,01557357 \text{ atom}\%^2\text{H}$$

Schwefel: Cañon Diablo Troilit (meteoritisches FeS) (CDT)

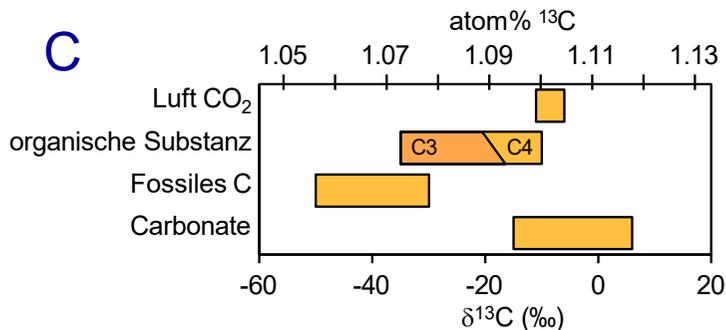
$$^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0,0450045 \quad \Rightarrow 4,306632 \text{ atom}\%^{34}\text{S}$$

die Kalibrierung erfolgt über die Festlegung der Referenz-Substanz IAEA-S-1 $\equiv -0,30\text{‰}$ vs. CDT

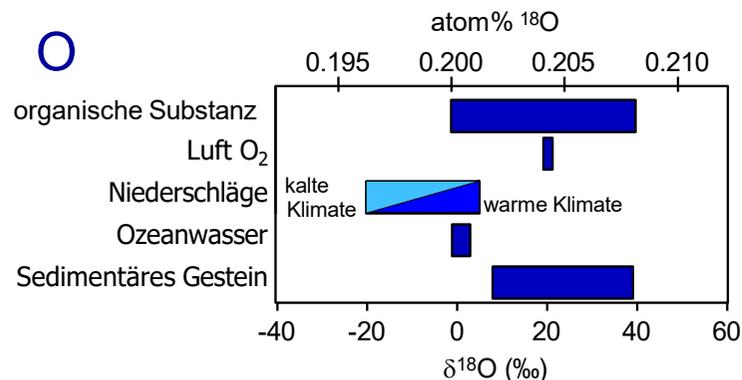


Delta-Wert – Bereiche natürlicher Abundanz

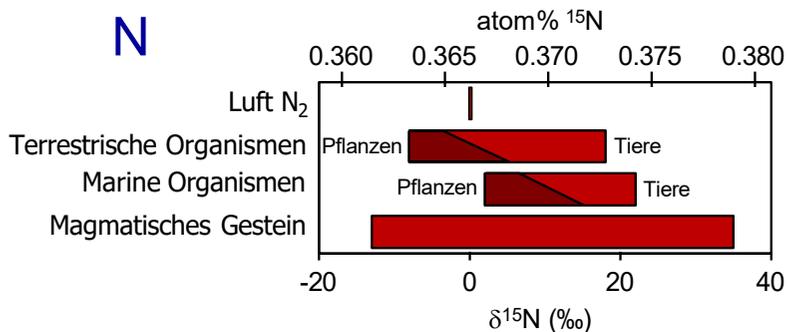
C



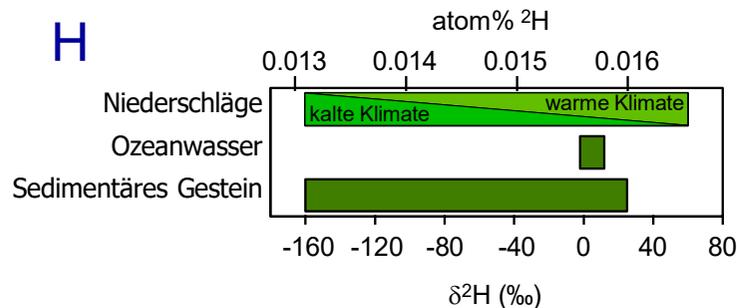
O



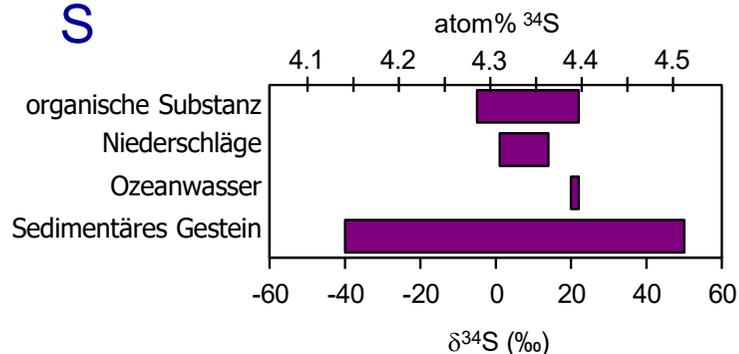
N



H



S



- Vergleich des Unterschieds von 0,01 atom% bei verschiedenen Isotopen

- ^{13}C 0,01 atom% \cong 9,15 ‰
- ^{15}N 0,01 atom% \cong 27,4 ‰
- ^{34}S 0,01 atom% \cong 2,43 ‰
- ^{18}O 0,01 atom% \cong 50,03 ‰
- ^2H 0,01 atom% \cong 642,3 ‰

Einheiten: Delta-Wert

- Umrechnung von Deltawerten auf andere Standardsubstanzen

Im Normalfall wird eine Messprobe (sa = sample) gegen einen Labor- oder Arbeitsstandard (wstd = working standard) gemessen. Dieser Arbeitsstandard ist in der Regel gegen einen primären Standard (pr. Std. = primärer Standard) eingeeicht. Damit die $\delta_{sa/wstd}$ - Werte von Messproben aus unterschiedlichen Messlaboren verglichen werden können, ist es eine Umrechnung auf $\delta_{sa/pr.Std.}$ erforderlich.

$$\delta_{sa/wstd} = \left(\frac{R_{sa}}{R_{wstd}} - 1 \right) * 1000 \text{ ‰} \Rightarrow R_{sa} = \left(\frac{\delta_{sa/wstd}}{1000} + 1 \right) * R_{wstd}$$

$$\delta_{wstd/pr.Std.} = \left(\frac{R_{wstd}}{R_{pr.Std.}} - 1 \right) * 1000 \text{ ‰} \Rightarrow R_{pr.Std.} = \frac{1}{\left(\frac{\delta_{wstd/pr.Std.}}{1000} + 1 \right)} * R_{wstd}$$

$$\delta_{sa/pr.Std.} = \left(\frac{R_{sa}}{R_{pr.Std.}} - 1 \right) * 1000 \text{ ‰}$$

$$\delta_{sa/pr.Std.} = \left[\left(\frac{\delta_{sa/wstd}}{1000} + 1 \right) * \left(\frac{\delta_{wstd/pr.Std.}}{1000} + 1 \right) - 1 \right] * 1000 \text{ ‰}$$

$$\delta_{sa/pr.Std.} = (\delta_{sa/wstd} + 1000) * \left(\frac{\delta_{wstd/pr.Std.}}{1000} + 1 \right) - 1000 \text{ ‰}$$

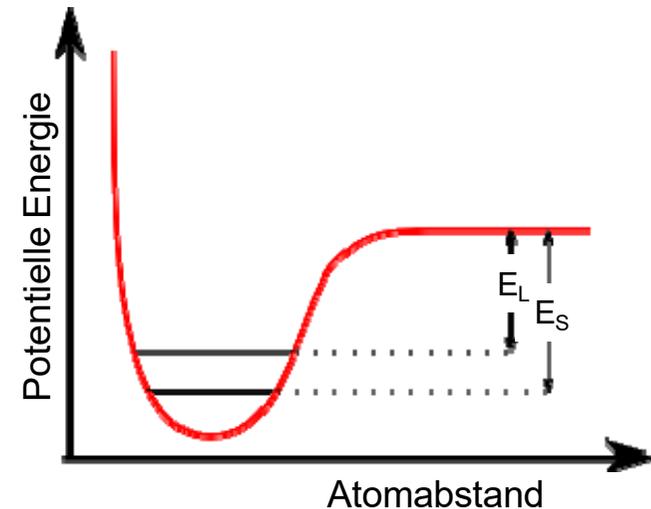
$$\delta_{sa/pr.Std.} = \delta_{sa/wstd} + \delta_{wstd/pr.Std.} + \frac{\delta_{sa/wstd} * \delta_{wstd/pr.Std.}}{1000} \text{ ‰}$$

Fraktionierung

- Fraktionierung entsteht durch die physikalischen Unterschiede (z.B. In der Atommasse) zwischen den Isotopen eines Elements

→ **Isotopeneffekt**

- Leichte und schwere Isotope unterscheiden sich in ihrer Nullpunktenergie, die durch die Vibrationsbewegung der Atome bestimmt wird
 - chemische Bindungen mit schweren Isotopen sind fester (Dissoziationsenergie E_S ist größer als E_L)
 - Leichte Isotope sind „beweglicher“ (wegen der höheren Vibrationsfrequenz)



- Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Isotope führen zu Unterschieden bei chemischen und biologischen Prozessen

→ **schwere Isotope sind in Reaktionsprodukten meist angereichert**

Fraktionierung

Beschreibt man ein zweiatomiges Molekül als harmonischen Oszillator, dann berechnen# sich die Schwingungsenergienivaus zu:

$$E_{vibr} = (n + 1/2) h * v$$

mit $n = 0, 1, 2, \dots$

h = Plancksches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)

v = Schwingungsfrequenz (s^{-1})

Am absoluten Nullpunkt ($T = -273,15^\circ\text{C}$ ist $n=0$)
Grundschwingungszustand

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu}$$

k = Kraftkonstante

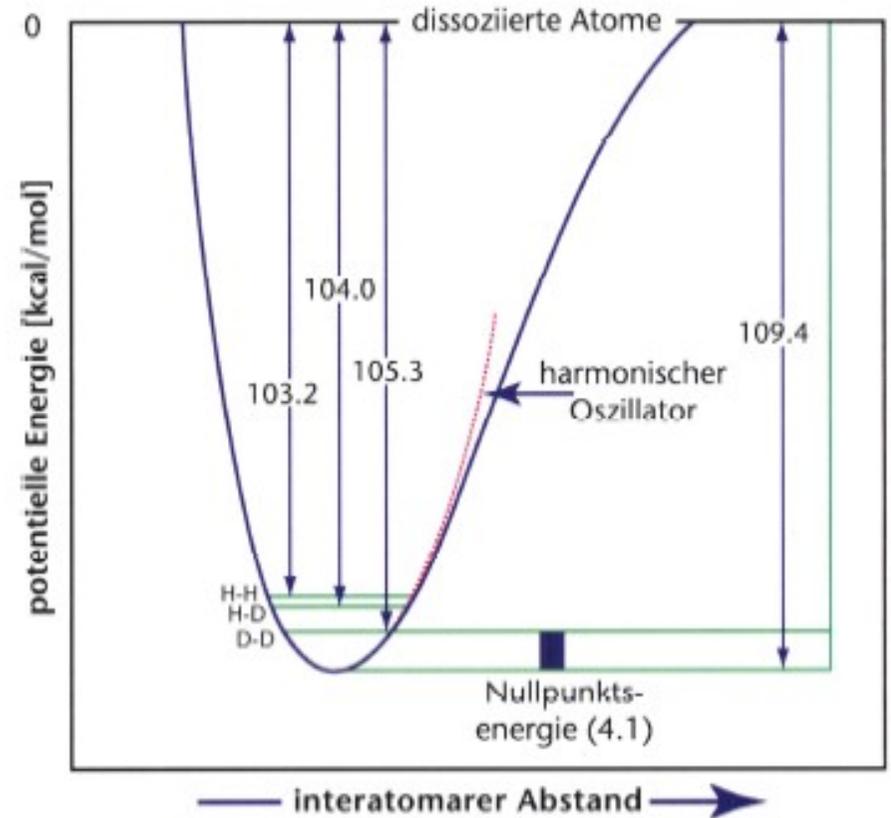
μ = reduzierte Masse

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) = 1 / (1/m_1 + 1/m_2)$$

μ wird mit steigender Masse m größer und v wird folglich kleiner.

Das Molekül D-D besitzt also niedrigere Schwingungszustände als H-D oder gar H-H.

Die relativen unterschiede der reduzierten Massen sind bei schweren Elementen kleiner als bei leichten, folglich sind auch die Isotopeneffekte bei schweren Elementen geringer.



Fraktionierung

- Isotopeneffekte
 - Kinetischer Isotopeneffekt
 - Leichtes und schweres Isotop unterscheiden sich in der **Reaktionsgeschwindigkeit**
 - Tritt auf bei schnell, unvollständig oder irreversibel ablaufenden Reaktionen
 - Ist meist deutlich größer als der Gleichgewichts-isotopeneffekt
 - Thermodynamischer (Gleichgewichts-) Isotopeneffekt
 - Tritt auf bei Gleichgewichtsreaktionen, die **Lage des Gleichgewichts** ist für leichte und schwere Isotope verschieden
 - Ist meist kleiner als der kinetische Isotopeneffekt
 - Bindungsstärke hat einen starken Einfluss:
Das schwere Atom akkumuliert dort, wo es am stärksten gehalten wird.
 - Ist temperaturabhängig: Wird meist mit zunehmender Temperatur geringer

Fraktionierung

- Grundregeln
 - Isotopenfraktionierung wird mit zunehmender Temperatur geringer
 - Isotopenfraktionierung ist bei leichten Elementen am stärksten (größerer relativer Unterschied)
- Prozesse, die zur Fraktionierung führen
 - Verdampfen, Kondensieren
 - Schmelzen, Erstarren (weil Isotope sich in Siedepunkt, Oberflächenspannung, Dampfdruck, Viskosität, Schmelzwärme, Bildungswärme unterscheiden)
 - Diffusion (Unterschiedlicher Konzentrationsgradient, Masse)
 - Gravitationskräfte (Anreicherung von U^{235} in Zentrifugen)
 - Unterschiede bei photochemischen Reaktionen (Anregung/ Ionisation bei unterschiedlicher Wellenlänge)
 - unterschiedliche Gleichgewichtszustände bei chemischen Reaktionen (Unterschiede in Bildungswärme, Bindungsstärke)

Fraktionierung

- Fraktionierung ist die Basis für alle natural abundance-Studien
- Fraktionierung erschwert die Durchführung von Markierungsstudien
- Beispiele für Fraktionierungen bei natürlichen Prozessen

H	$\delta_{\text{Produkt}} - \delta_{\text{Substrat}}$
Übergang H ₂ O gasf. – flüssig (50°C)	-54‰
Übergang H ₂ O fest - flüssig	21,2‰
C	
CO ₂ Fixierung durch RuBisCO (Photosynthese)	-29,0‰
CO ₂ Diffusion	-4,4‰
N	
N ₂ Fixierung (Leguminosen)	-3 bis +1‰
NH ₄ ⁺ Assimilation (Freiland)	-10‰
NO ₃ ⁻ Assimilation (Freiland)	-5‰
NH ₃ gasf. - NH ₄ ⁺ aq	-25‰
O	
Übergang H ₂ O gasf. – flüssig (50°C)	-8‰
Übergang H ₂ O - HCO ₃ ⁻ aq (25°C)	-30‰
Übergang H ₂ O - CO ₂ gasf.	-42,5‰
S	
Reduktion Sulfat -Sulfid	0 bis -46‰

Fraktionierung

- Fraktionierungsfaktor α gibt die Größe des Isotopeneffekts (d.h. der Fraktionierung) an.

Für die Reaktion $A \rightleftharpoons B$

ist er definiert als $\alpha = \frac{R_A}{R_B}$

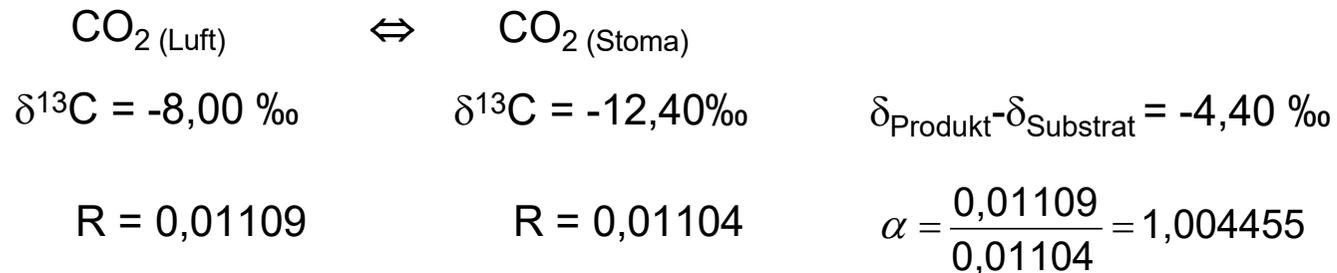
dabei ist das Isotopenverhältnis $\alpha = \frac{k_l}{k_s}$

Für irreversible Reaktionen gilt $R = \frac{\text{Anzahl schwere Isotope}}{\text{Anzahl leichte Isotope}}$

wobei k_l und k_s die Reaktionsraten für das leichte bzw. schwere Isotop sind

(α ist größer 1, wenn das leichte Isotop sich bevorzugt in B aufhält wird bzw. schneller reagiert)

- Beispiel CO₂-Diffusion



Fraktionierung

- Eine andere Art der Angabe der Größe der Fraktionierung ist der **Fraktionierungsfaktor** $\varepsilon = (\alpha - 1) \cdot 1000$
- Die Angabe von ε hat den Vorteil, dass die Unterschiede in Promille angegeben werden (wie die Deltawerte selbst auch)
→ Leichter zugänglich
- Es kann näherungsweise(!) geschrieben werden

$$\delta_P = \delta_S - \varepsilon$$

Genau genommen aber gilt $\varepsilon = \frac{\delta_s - \delta_P}{1 + \frac{\delta_P}{1000}}$

- Oft wird auch die „Diskriminierung“ angegeben (d.h. die wie stark das schwere Atom bei Reaktionen „vermieden“ wird)

$$\Delta = \delta_P - \delta_S$$

- Die Symbole ε und Δ werden in der Literatur nicht immer einheitlich verwendet

Fraktionierung

- Beispiele

- **CO₂-Diffusion:**

$$\Delta_{\text{Diffusion}} = \delta_P - \delta_S = -4,40 \text{ ‰}$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Luft})} = -8,00\text{‰} \rightarrow \delta^{13}\text{C}_{(\text{Stoma})} = -12,40\text{‰}$$

$$\varepsilon = \frac{\delta_s - \delta_P}{1 + \frac{\delta_P}{1000}}$$

$$\varepsilon = 4,455$$

$$\varepsilon = (\alpha - 1) \cdot 1000$$

$$\alpha = \varepsilon/1000 + 1$$

$$\alpha = 1,004455$$

- **CO₂-Fixierung durch RubisCO (Photosynthese):**

$$\Delta_{\text{RubisCO}} = \delta_P - \delta_S = -29,00 \text{ ‰}$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Luft})} = -8,00\text{‰}$$

$$\rightarrow \delta^{13}\text{C}_{(\text{Pflanze})} = -37,00\text{‰}$$

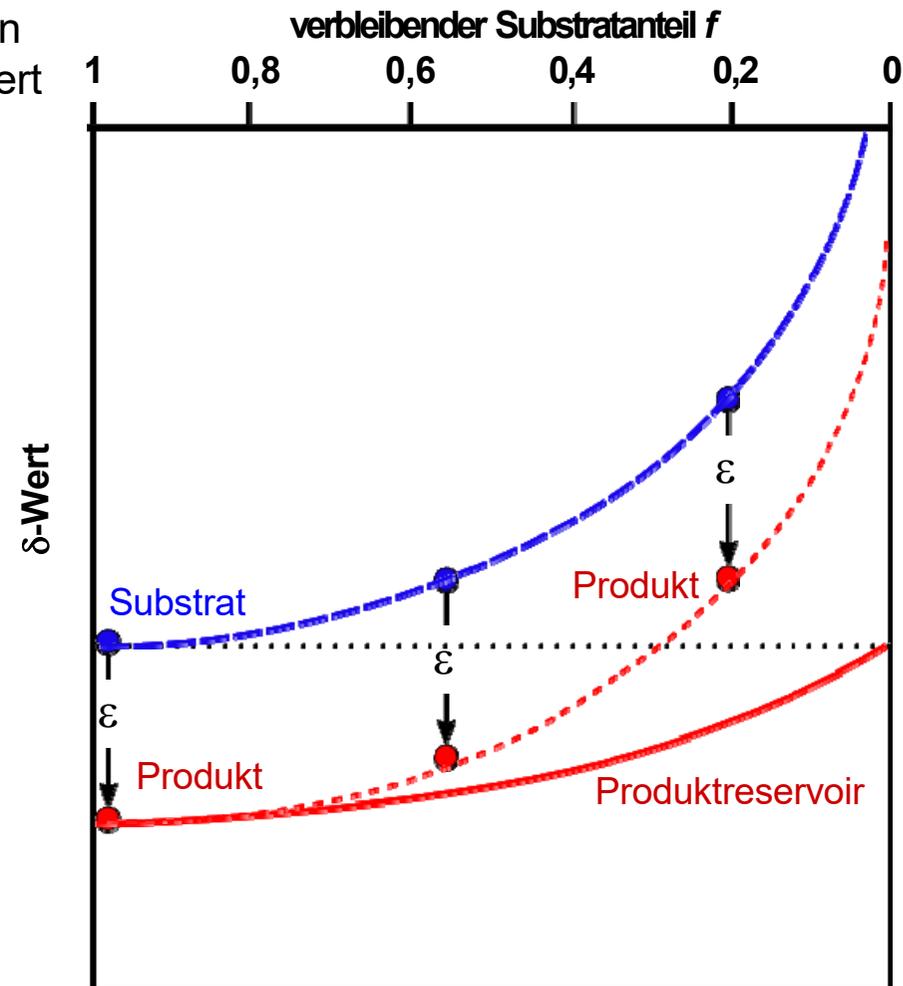
$$\varepsilon = 30,11423$$

$$\alpha = 1,03011423$$

Fraktionierung

- Isotopenfraktionierung kann nur dann auftreten, wenn eine Reaktion, die mit einem Isotopeneffekt belegt ist, unvollständig abläuft.
 - Bei der Diskriminierung der schweren Isotope wird das Substrat angereichert
 - Das im weiteren Verlauf gebildete Produkt ist gegenüber dem initialen Produkt ebenfalls immer stärker angereichert
 - Das Produktreservoir nähert sich mit zunehmendem Reaktionsfortschritt dem ursprünglichen Substrat an
 - Reagiert das Substrat vollständig zu einem einzigen Produkt, hat das resultierende Produkt die gleiche Isotopie wie ursprünglich das Substrat (da es aus genau denselben Isotopen besteht)

→ Rayleigh-Destillation



Fraktionierung

- Die isotopische Zusammensetzung des Produktreservoirs lässt sich über die Gleichung für das Isotopenverhältnis des Reaktionsprodukts errechnen

$$R_{\text{Substrat}} = R_{0\text{-Substrat}} f^{(\alpha-1)}$$

in δ -Notierung geschrieben:

$$\ln \left(\frac{\delta_{\text{Substrat}} + 1000}{\delta_{0\text{-Substrat}} + 1000} \right) = (\alpha - 1) \ln f = \frac{\varepsilon}{1000} \ln f$$

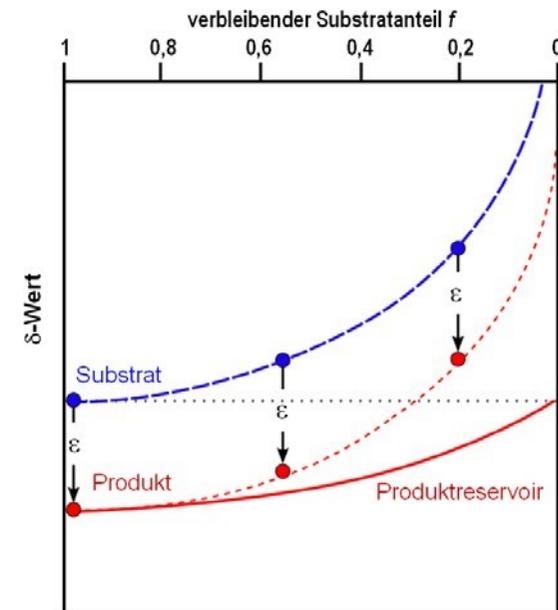
für kleine δ gilt

$$\delta_{\text{Substrat}} - \delta_{0\text{-Substrat}} \cong \varepsilon \ln f$$

es folgt mit der Massenbilanz

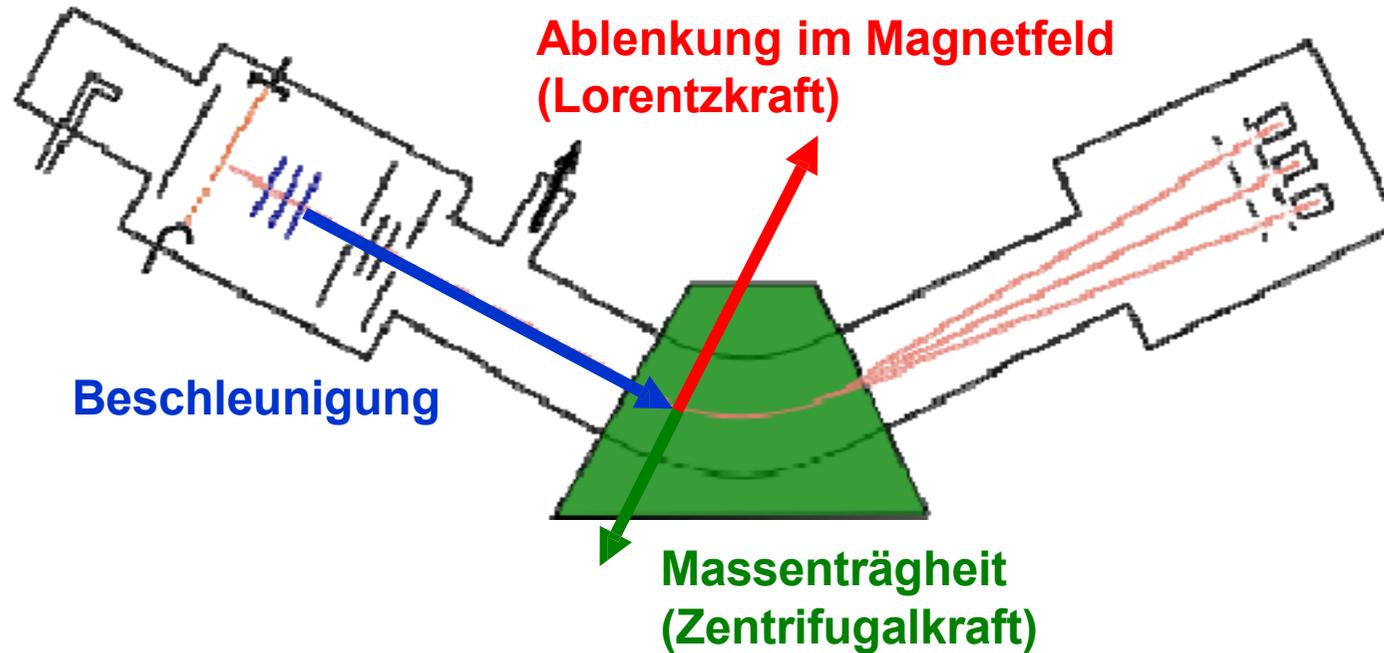
$$\delta_{0\text{-Substrat}} = f \cdot \delta_{\text{Substrat}} + (1 - f) \delta_{\text{Produkt-Reservoir}}$$

$$\Rightarrow \delta_{\text{Produkt-Reservoir}} = \delta_{\text{Substrat}} - \frac{\varepsilon_{\text{Produkt-Substrat}} \ln f}{1 - f}$$



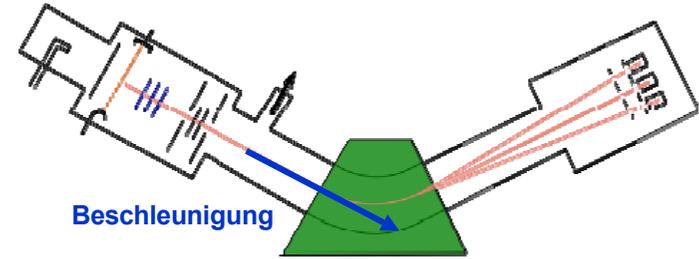
Messtechnik, Theorie

- Grundlagen der Massenspektrometrie
 - Beschleunigte geladene Teilchen werden im Magnetfeld abgelenkt, ihr Ablenkradius ist dabei umso größer, je höher ihre Masse ist.



Messtechnik, Theorie

Kräfte im elektrischen Feld (**Beschleunigung**)



für die **elektrische Energie** A_{el} eines Ions nach durchlaufen einer Spannungsdifferenz U gilt

$$A_{\text{el}} = q U$$

mit A_{el} = Energie [J]

q = elektrische Ladung [As, C]

U = Spannung [V]

für die **kinetische Energie** A_{kin} einer Masse m gilt

$$A_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2$$

mit m = Masse [kg]

v = Geschwindigkeit [m/s]

Wird die elektrische Energie vollständig in kinetische Energie umgewandelt, so gilt

$$A_{\text{el}} = A_{\text{kin}}$$

$$q U = \frac{1}{2} m v^2$$

$$\Rightarrow v = \sqrt{2 \frac{q \cdot U}{m}}$$

Messtechnik, Theorie

Kräfte im magnetischen Feld (Ablenkung)

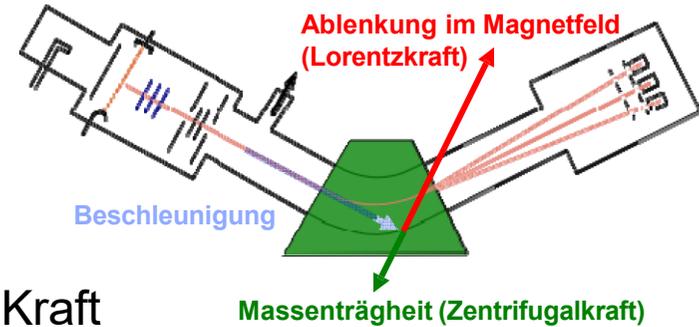
$$\vec{F}_{\text{magn}} = q \cdot \vec{v} \cdot \vec{B}$$

Lorentzkraft

mit \vec{F}_{magn} = magnetische Kraft

\vec{B} = magnetische Kraftflussdichte oder
magnetische Induktion

$$\left(\vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H}, \quad \vec{H} = \text{magnetische Feldstärke} \right)$$



Der Vektor von F steht senkrecht auf v und B (Dreifingerregel).

Die Lorentzkraft führt also nicht zu Beschleunigung sondern zu einer **Richtungsänderung**.

Ihr wirkt die **Zentrifugalkraft** entgegen

$$\vec{F}_{\text{zentr}} = m \frac{v^2}{r}$$

Zentrifugalkraft (Massenträgheit)

mit m = Masse [kg]

v = Geschwindigkeit [m/s]

r = Radius der Kreisbahn [m]

$$\vec{F}_{\text{zentr}} = \vec{F}_{\text{magn}} \Rightarrow q \cdot v \cdot B = m \frac{v^2}{r}, \quad \Rightarrow r = \frac{m \cdot v}{q \cdot B}$$

Messtechnik, Theorie

Verknüpfung elektrischer und magnetischer Felder

aus $v = \sqrt{2 \frac{q \cdot U}{m}}$ (Beschleunigung im elektrischen Feld)

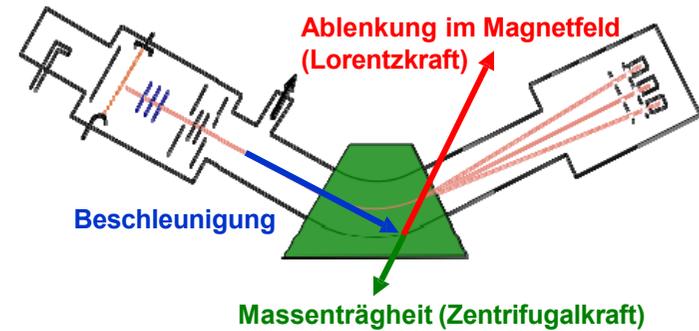
und $r = \frac{m \cdot v}{q \cdot B}$ (Ablenkung im magnetischen Feld/Massenträgheit)

folgt $r = \left(\frac{m}{q \cdot B} \right) \sqrt{2 \frac{q \cdot U}{m}} \Rightarrow r = \sqrt{\frac{m}{q}} \sqrt{2U} \frac{1}{B}$

$$\Rightarrow \frac{r B}{\sqrt{2U}} = \sqrt{\frac{m}{q}}$$

d.h. für $m_2 > m_1$ gilt $r_2 > r_1$ (mit $q_1 = q_2$)

→ schwere Teilchen werden weniger stark abgelenkt



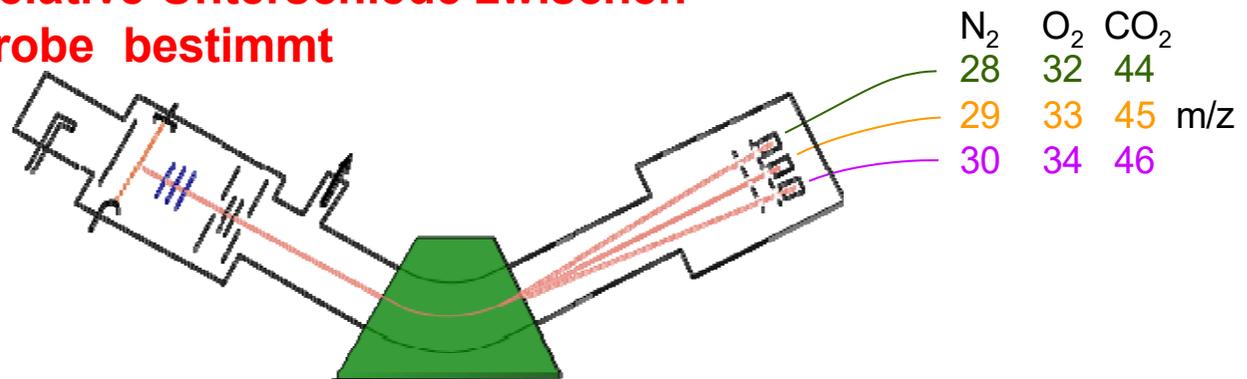
Messtechnik - Massenspektrometer

- IRMS (Isotope Ratio Massenspektrometrie)
 - Es werden schwere und leichte Isotope einer Probe gleichzeitig parallel in verschiedenen Auffängern gemessen
≠ „normales“ Massenspektrometer, dort werden verschiedene Massen nacheinander bestimmt
 - Durch gleichzeitiges Messen der schweren und leichten Isotope kürzen sich Schwankungen in Ionenausbeute, Beschleunigungsspannung, Magnetfeld etc. heraus

→ **deutlich höhere Messgenauigkeit als bei sequentieller Messung**

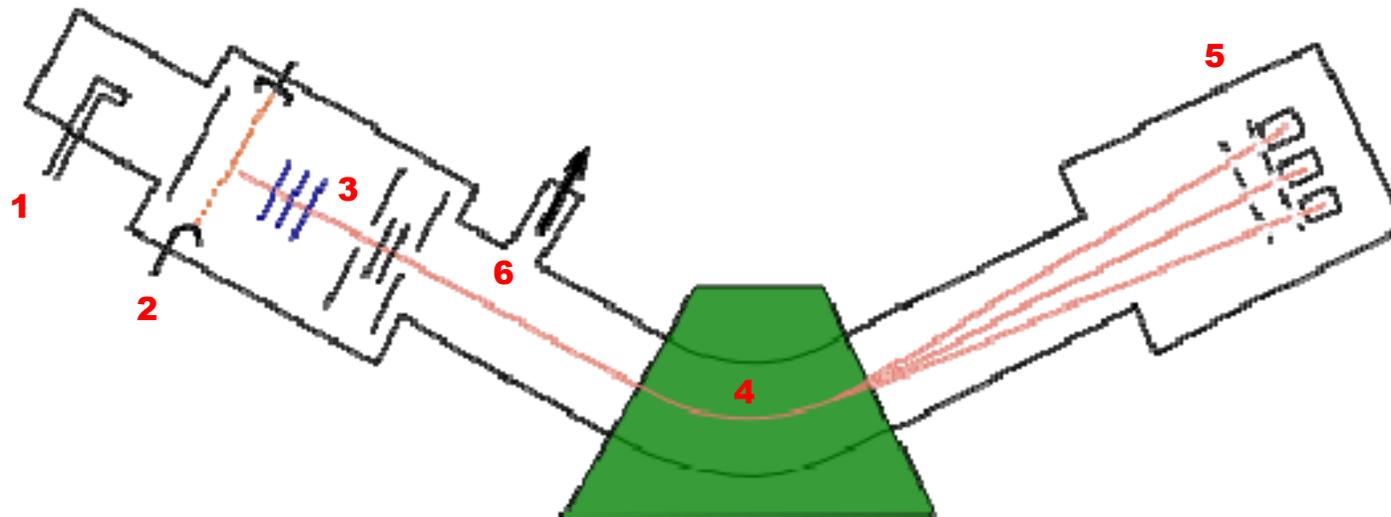
- Die Ergebnisse werden relativ zum Arbeitsstandard angegeben, der seinerseits gegen einen Sekundärstandard geeicht wurde

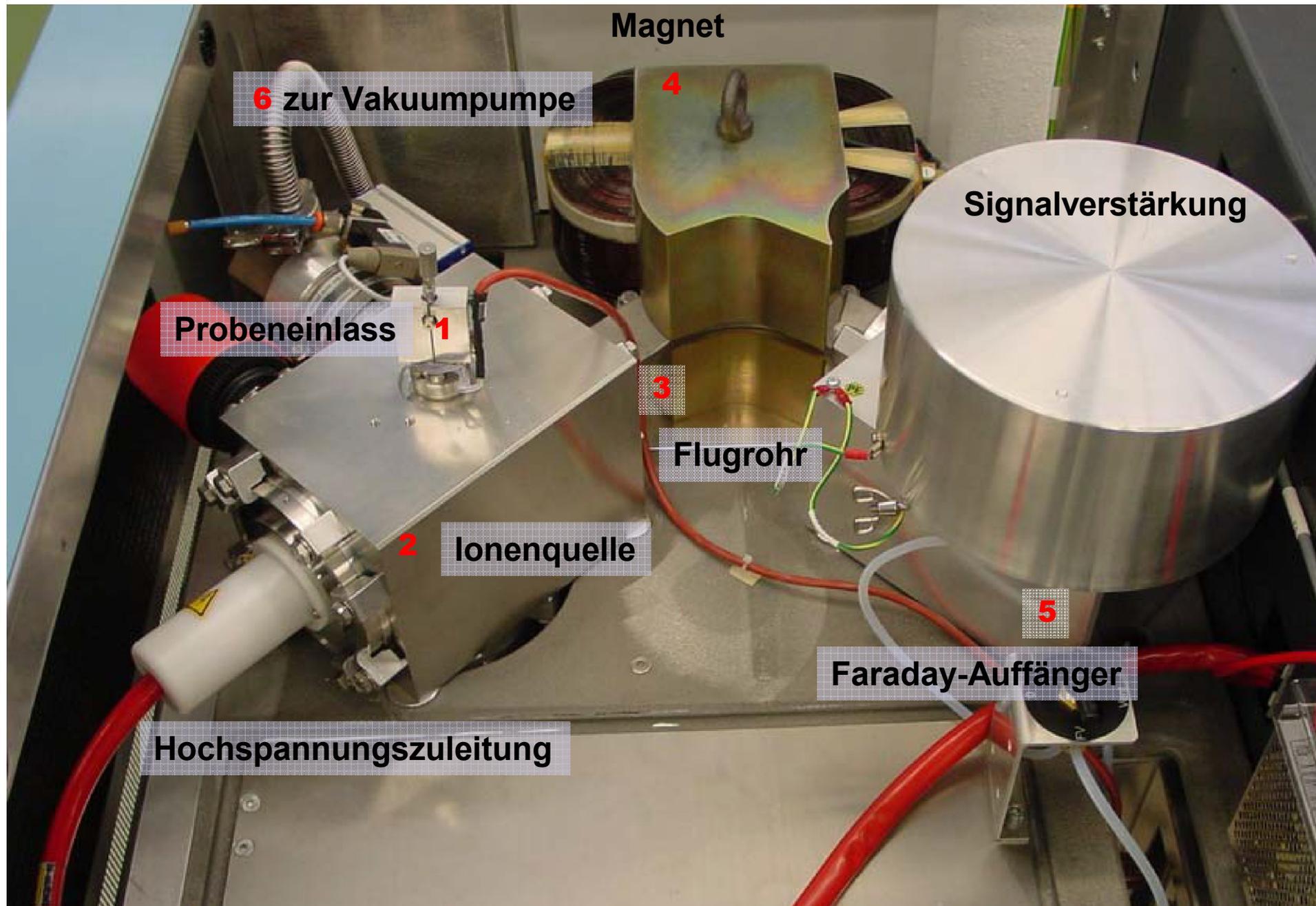
→ **es werden nur relative Unterschiede zwischen Standard und Probe bestimmt**



Messtechnik - Massenspektrometer

- Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers
 - 1 Probeneinlass
 - 2 Ionenquelle (Ionisierung der Probemoleküle)
 - 3 Ionenbeschleunigung und –fokussierung im Flugrohr
 - 4 Ablenkung im **Magnetfeld**
 - 5 Detektion der Ionen nach Massen getrennt in Faraday-Cups
 - 6 Die gesamte Flugbahn der Ionen liegt unter Hochvakuum (10^{-7} bis 10^{-9} mbar), um Teilchenkollisionen zu vermeiden

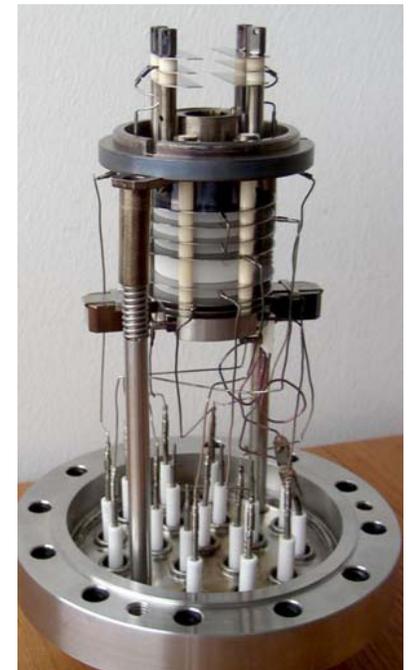
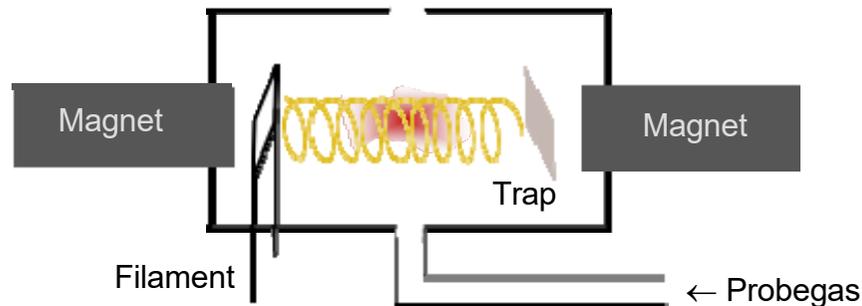




Messtechnik – Massenspektrometer

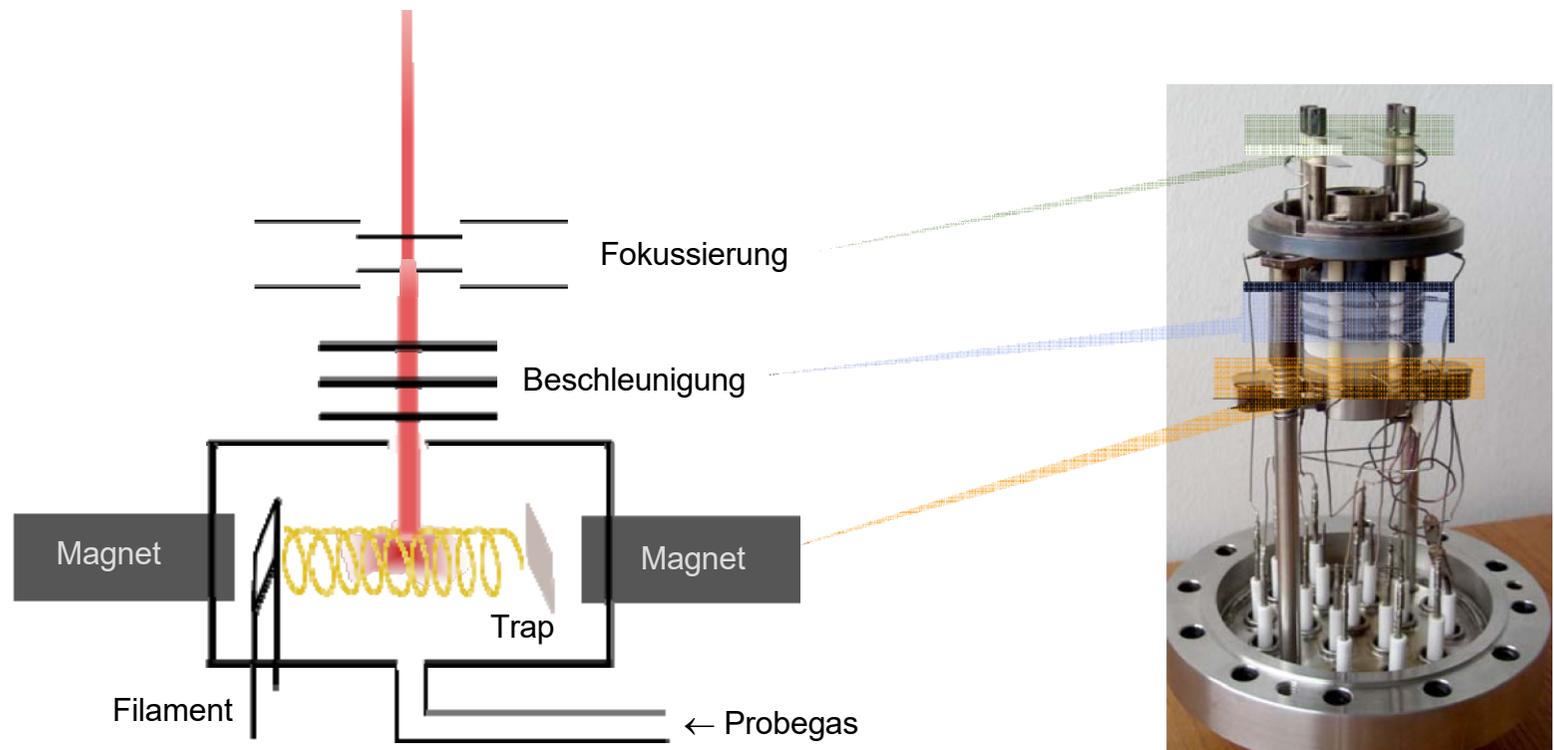
- Ionengenerierung

- Aus einem erhitzten Wolframdraht (Filament) werden Elektronen freigesetzt und zur Trap plate beschleunigt (ca. 100V zwischen Filament und Trap)
- Durch Anlegen eines magnetischen Feldes werden die Elektronen auf eine Kreisbahn gezwungen, dadurch erhöht sich die Kollisionswahrscheinlichkeit mit dem Probegas (auf ~1‰)
- Probegas-Moleküle werden durch Kollision mit Elektronen ionisiert (z.B: N_2^+ , CO_2^+ , ...)



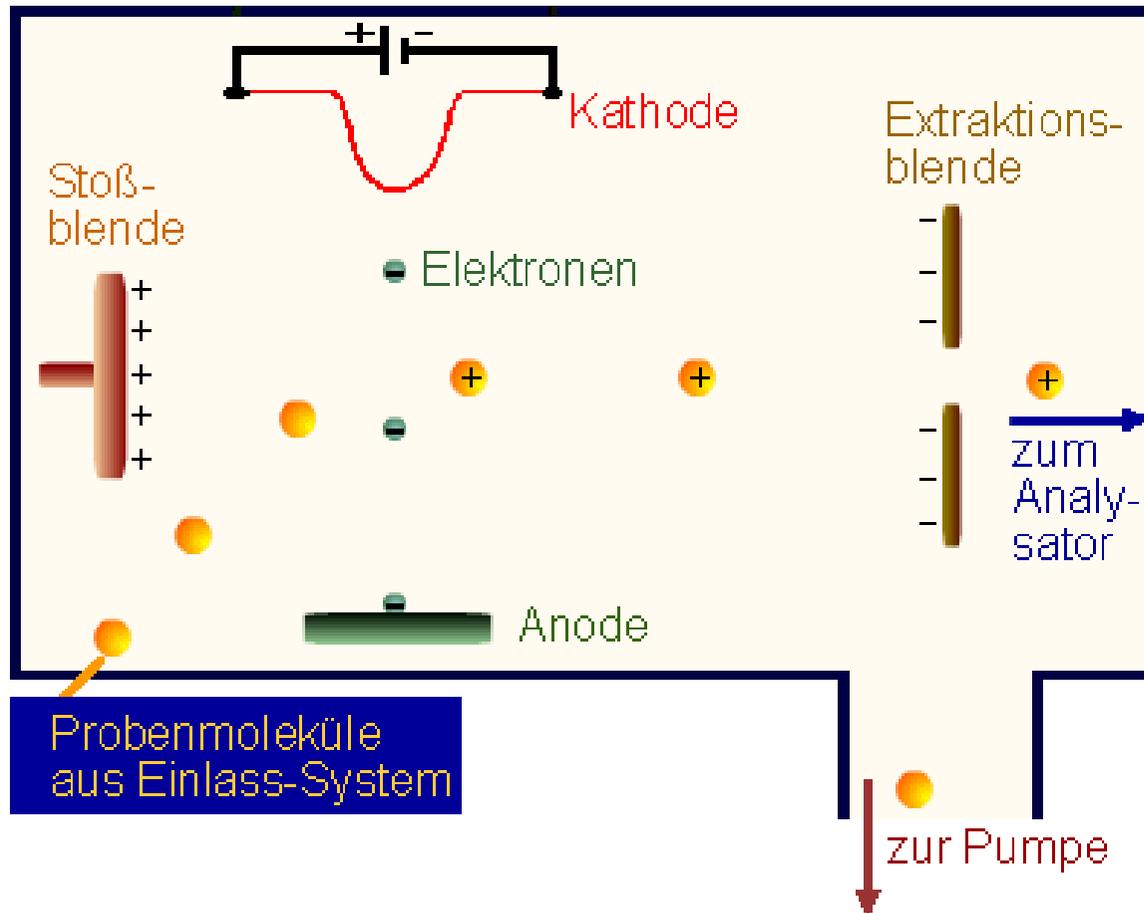
Messtechnik – Massenspektrometer

- Ionenfokussierung
 - Ionisierte Moleküle werden durch eine angelegte Spannung (3-10 kV) ins Massenspektrometer beschleunigt
(bei 3kV wird ein CO_2^+ -Ion auf $1,15 \cdot 10^7 \text{ cm/s} = 414\,000 \text{ km/h}$ beschleunigt)
 - Die Fokussierung des Ionenstrahls erfolgt durch ein Elektrodensystem



Messtechnik – Massenspektrometer

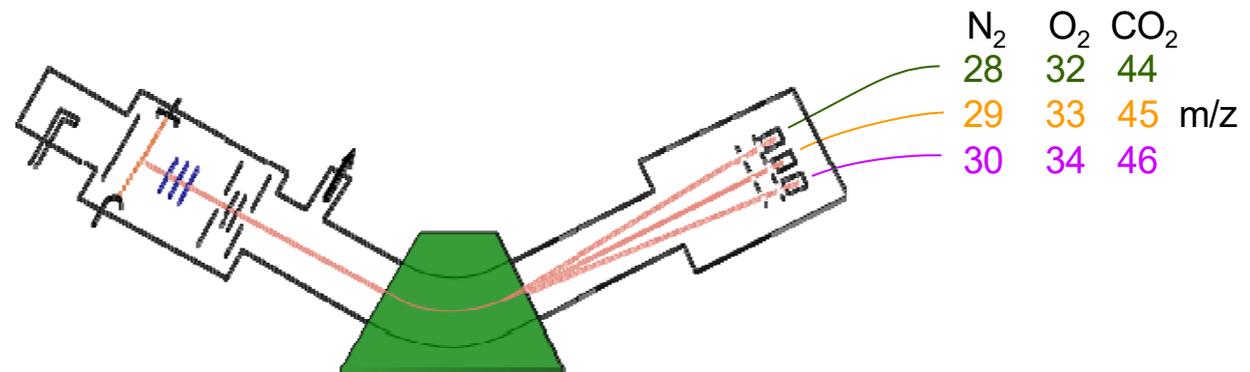
- Ionenfokussierung
 - Ionisierte Moleküle werden durch eine angelegte Spannung (3-10 kV) ins Massenspektrometer beschleunigt
(bei 3kV wird ein CO_2^+ -Ion auf $1,15 \cdot 10^7 \text{ cm/s} = 414\,000 \text{ km/h}$ beschleunigt)
 - Die Fokussierung des Ionenstrahls erfolgt durch ein Elektrodensystem



Messtechnik – Massenspektrometer

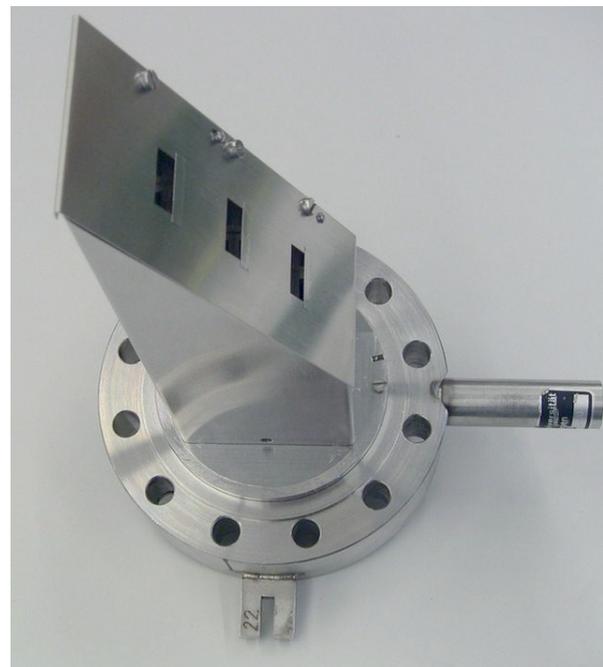
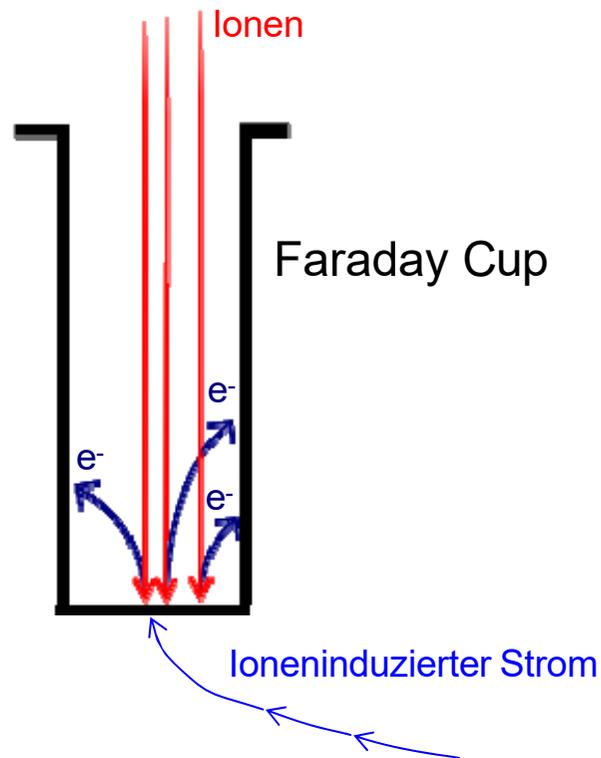
- Ablenkung der Ionen im Magnetfeld
 - Es werden Elektromagnete eingesetzt, die auf verschiedene Massebereiche eingestellt werden können (z.B. $m/z = 28,29,30; 44,45,46$)
 - Ionen verschiedener Massen (d.h. verschiedener Isotopie) werden auf unterschiedliche Kreisbahnen abgelenkt und können separat aufgefangen werden.
 - Gleichzeitige Messung der verschiedenen Massen einer Probe vermindert Messungenauigkeiten (durch Unterschiede bei Ionisierung, Beschleunigung, Ablenkung, etc.)

→ **deutlich höhere Messgenauigkeit als bei sequentieller Messung**



Messtechnik – Massenspektrometer

- Detektion der Ionen in Faraday-Cups
 - Ionen werden in Faraday Cups aufgefangen. Die Oberfläche wirkt als Dynode, d.h. sie emittiert für jedes auftreffende Ion ein Elektron, dies kann nach Verstärkung als Strom gemessen werden können.
Die seltenen (schweren) Massen werden dabei höher verstärkt als die häufigen



Messtechnik – Massenspektrometer

- In den Faraday Cups werden Moleküle aufgefangen, aus denen Isotopenhäufigkeiten errechnet werden
 - Bei der Messung von N:
 - m = 28: $^{14}\text{N}_2$
 - m = 29: $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$
 - m = 30: $^{15}\text{N}_2$ (und $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ als Verunreinigung aus der Verbrennung bzw. als Ionisationsfragmente in der Ionenquelle)
 - Da die Häufigkeit von $^{15}\text{N}_2$ extrem gering ist (0,0013%) spielt die Verunreinigung durch NO eine sehr große Rolle und Masse 30 ist nur schlecht bestimmbar
 - Bei den meisten Messungen kann die $^{15}\text{N}_2$ -Häufigkeit aus der $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Häufigkeit berechnet werden

Messtechnik – Massenspektrometer

- In den Faraday Cups werden Moleküle aufgefangen, aus denen Isotopenhäufigkeiten errechnet werden

□ Bei der Messung von C bzw. O:

- Es existieren eine Reihe von Isotopologen (d.h. Moleküle unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung)



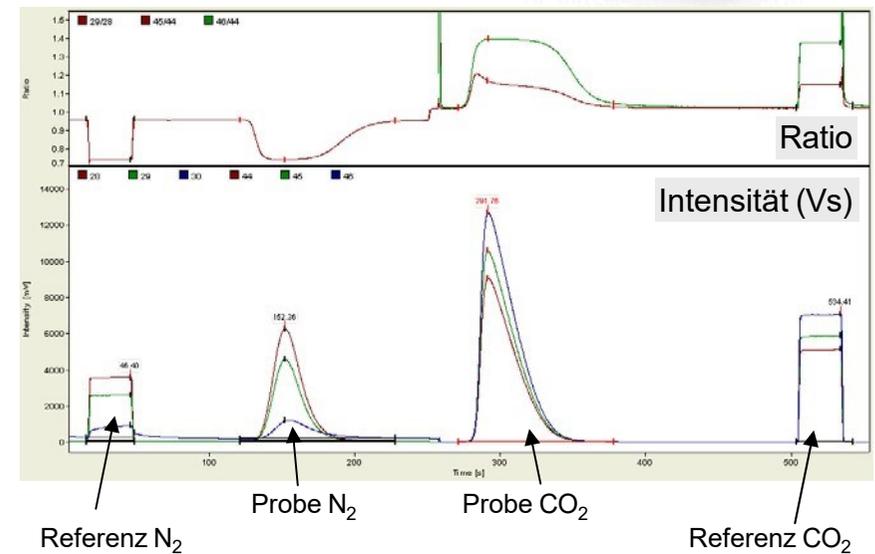
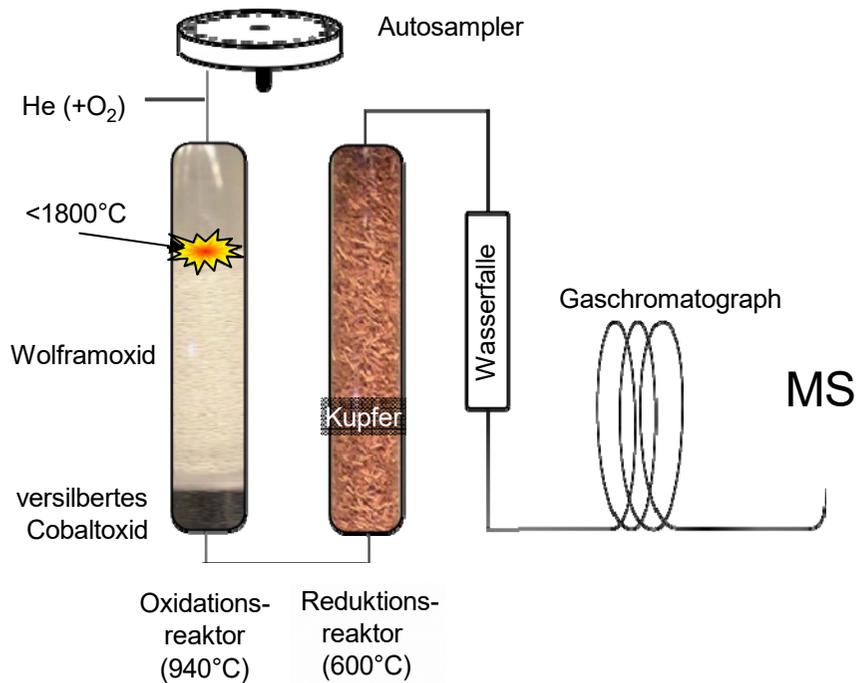
- Die Isotopologe mit mehr als einem seltenen Isotop (^{13}C , ^{17}O , ^{18}O) können vernachlässigt werden
- Zur Bestimmung der $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Häufigkeit muss die $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ -Häufigkeit über einen Korrekturterm berücksichtigt werden (indem die $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ -Häufigkeit aus der $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Häufigkeit abgeschätzt wird)

Messtechnik – Peripherie

- Feststoffe
 - Elementaranalysator (C, N, S)
 - Verbrennen von organischen Proben, Oxidation zu CO₂ bzw. SO₂, Reduktion zu N₂, Wasserfalle, Gaschromatographie, Messung
EA-IRMS, ANCA-IRMS (automated nitrogen and carbon analysis)
 - High Temperature Conversion (O, H, NO₃⁻-N)
 - Sauerstofffreie Pyrolyse der Proben zu CO, H₂, N₂, Gaschromatographie, Wasserfalle, Messung
TC/EA-IRMS (total combustion-elemental analysis-IRMS)

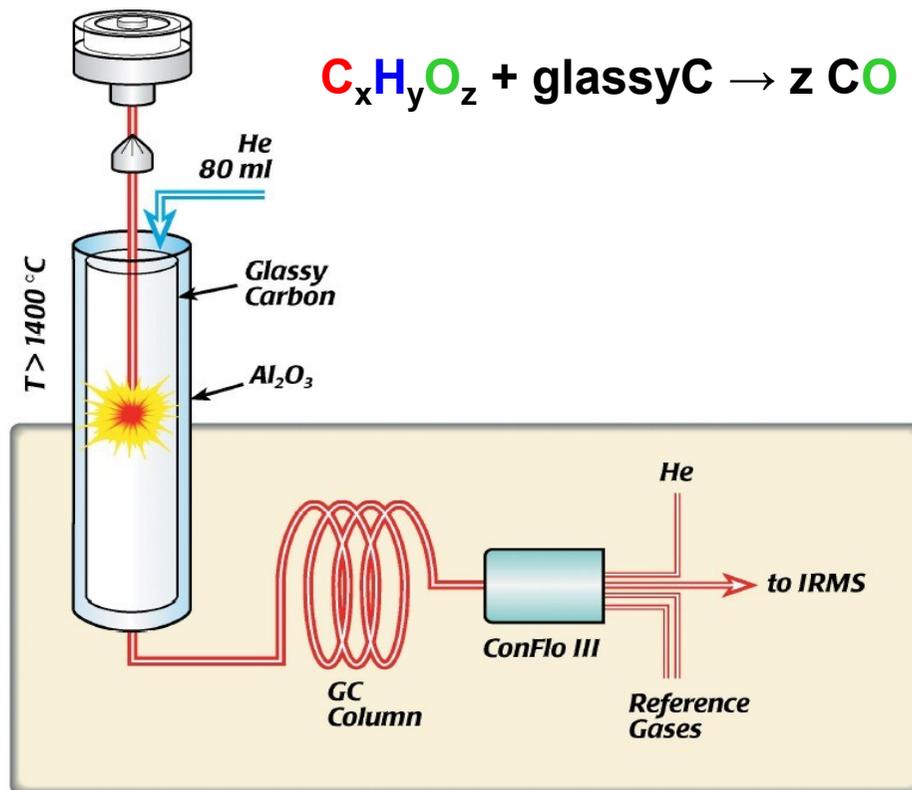
Messtechnik – Peripherie

- Elementaranalysator (C, N, S) – EA
 - Die Probe wird im Oxidationsreaktor unter O_2 -Zugabe schlagartig verbrannt, dabei dient Wolframoxid und versilbertes Cobaltoxid als Katalysator. Es entstehen CO_2 , SO_2 bzw. NO_x .
 - Die N-haltigen Verbrennungsgase werden im Reduktionsreaktor über Kupfer zu N_2 reduziert.
 - Die entstandenen Messgase werden über eine Wasserfalle geleitet, an einer GC-Säule getrennt und im Massenspektrometer analysiert.



Messtechnik – Peripherie

- High Temperature Conversion (O, H, NO₃-N) – TC/EA
 - Die Proben werden unter Sauerstoffabschluss pyrolysiert, dabei wird der Sauerstoff in der Probe an „glassy carbon“ zu CO umgewandelt, Wasserstoff wird zu H₂, Nitrat-N zu N₂ reduziert



Messtechnik – Peripherie

- Gasproben
 - Bei genügend hoher Konzentration können Gasproben (CO_2 , CH_4 , N_2O , N_2) direkt nach Wasserfalle, Gaschromatographie und ggf. Umwandlung in Messgas (N_2 , CO_2 , vgl. EA) gemessen werden
 - Bei geringen Konzentrationen werden die Probengase in einer Kältefalle mit flüssigen Stickstoff ausgefroren und so aufkonzentriert (Kryofocus)
→ **Precon**

