

Elektrochemische Massenspektrometrie

Elektrochemie Vorlesung

Dr. Constanze Donner

WS 2010/11

14.01.2011

Baha Dib

Gliederung

- Einleitung
 - Prinzip der Massenspektrometrie
- Spektroelektrochemie
- Massenspektrometrie in der Elektrochemie
 - Beispiele und Anwendung
- Quellen

Massenspektrometrie

- Verfahren zur Messung der Masse von Teilchen
- atomare Masse unterscheidet sich vom Atomgewicht (Bsp. Chlor)
 - ^{35}Cl -Isotop: 34,968853; ^{37}Cl -Isotop: 36,965903
- Molekül wird ionisiert
- und fragmentiert

Die getrennten Ionen treffen auf dieser Fläche nebeneinander auf

$$r = \sqrt{\frac{2mU}{e_0H^2}}$$

$$\frac{m}{e_0} = \frac{H^2 r^2}{2U}$$

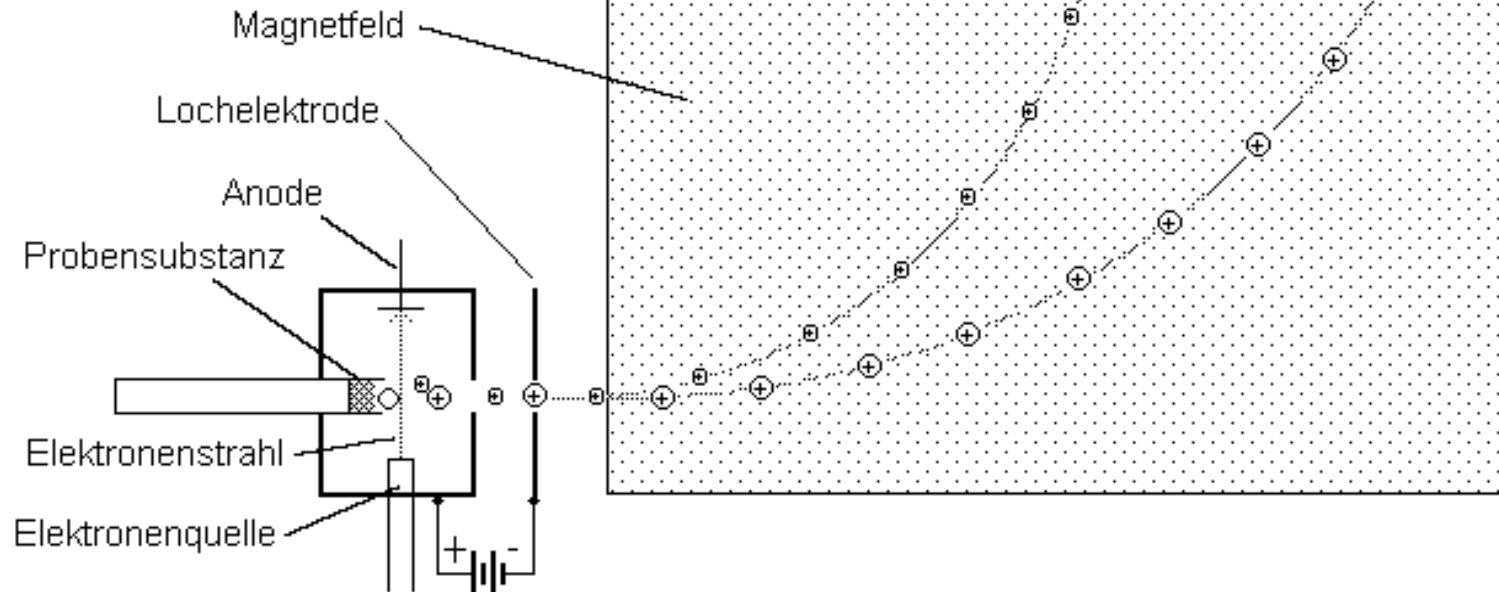
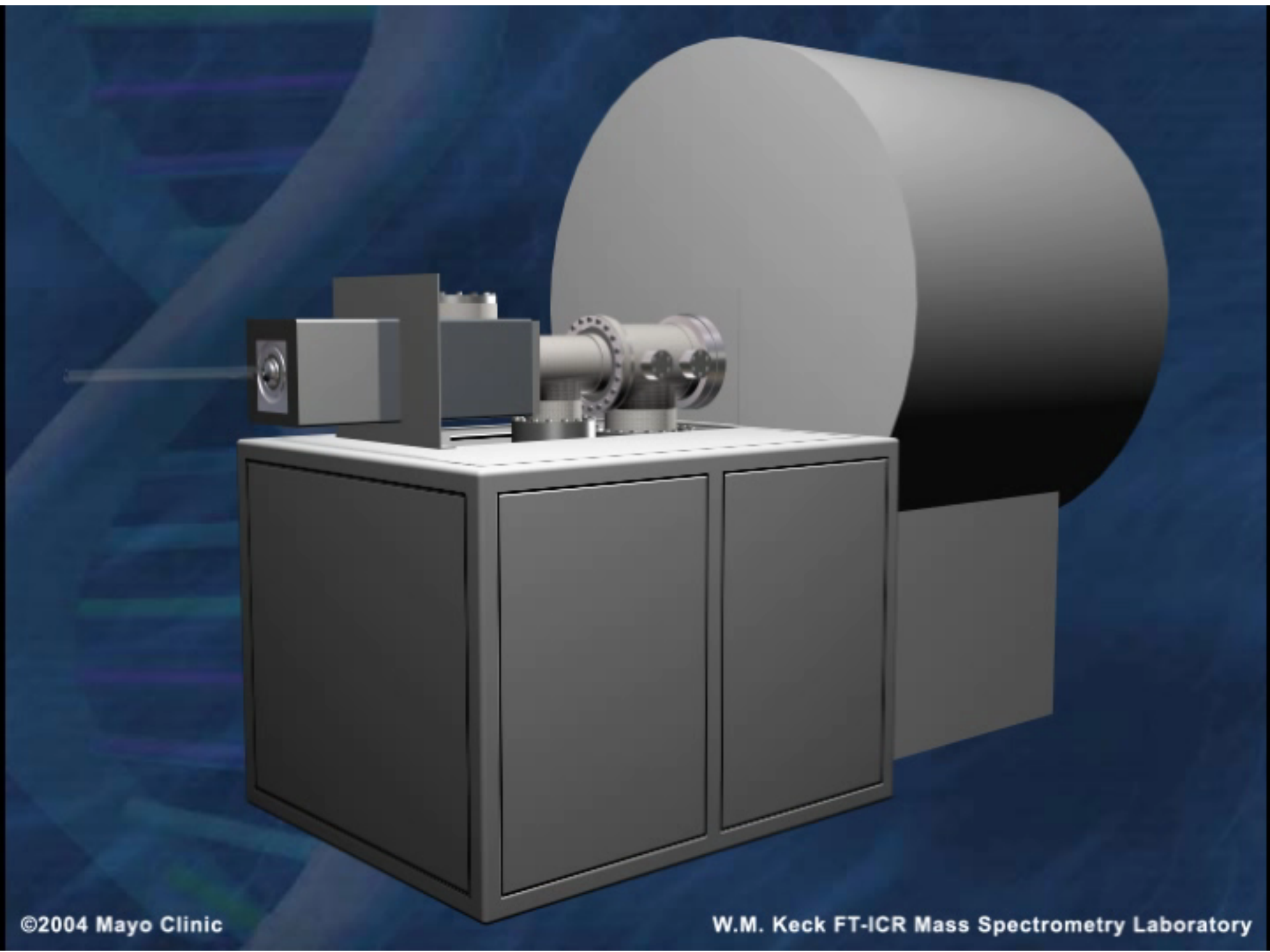
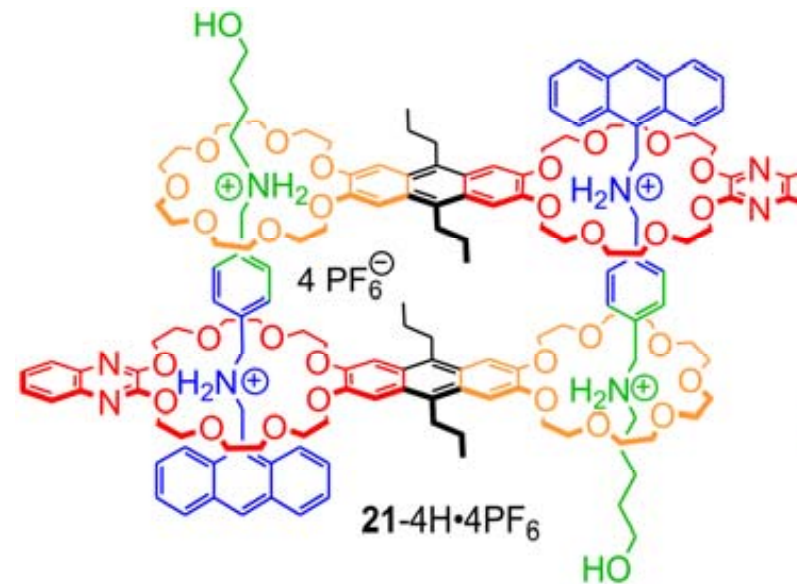
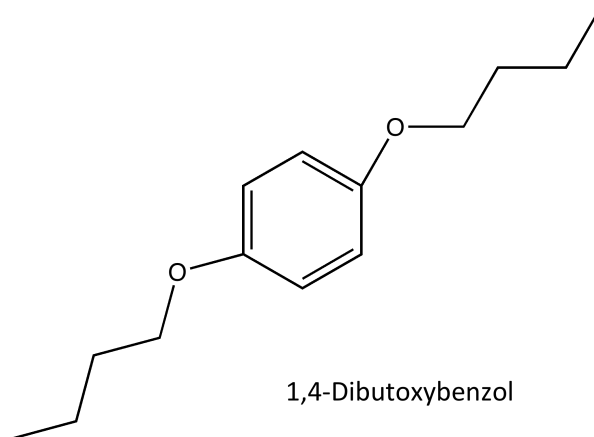


Abbildung 1: Prinzipieller Aufbau eines Massenspektrometers



Ionisationsmethoden

- Ruppige und milde Ionisation
- Ruppige Methode: kleine Moleküle (bzw. kleine Masseneinheiten)
- Milde Methode: große Moleküle



W. Jiang, Supramolecular Synthesis via Integrative Self-Sorting, *Dissertation Fu- Berlin* 2010, 86

Elektronenstoßionisation

- Ruppige Ionisationstechnik
- Moleküle werden mit Elektronen beschossen
- Folge: Molekül verliert ein Elektron

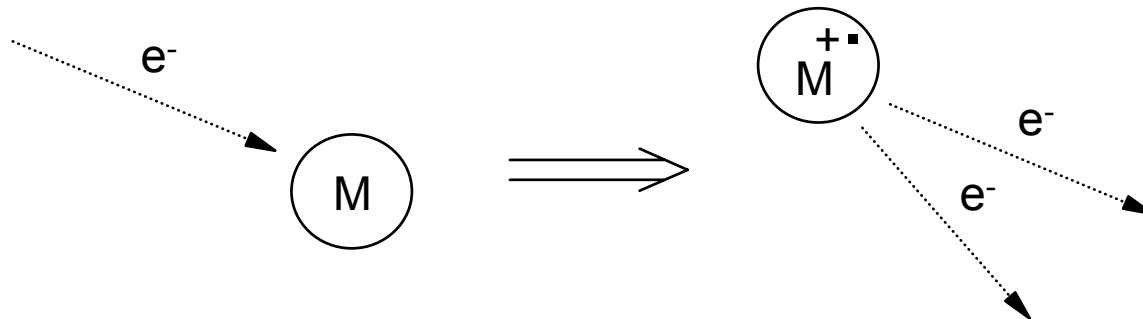


Abbildung 2: Ionisationsmodell

Verschiede Möglichkeiten zur Fragmentierung:

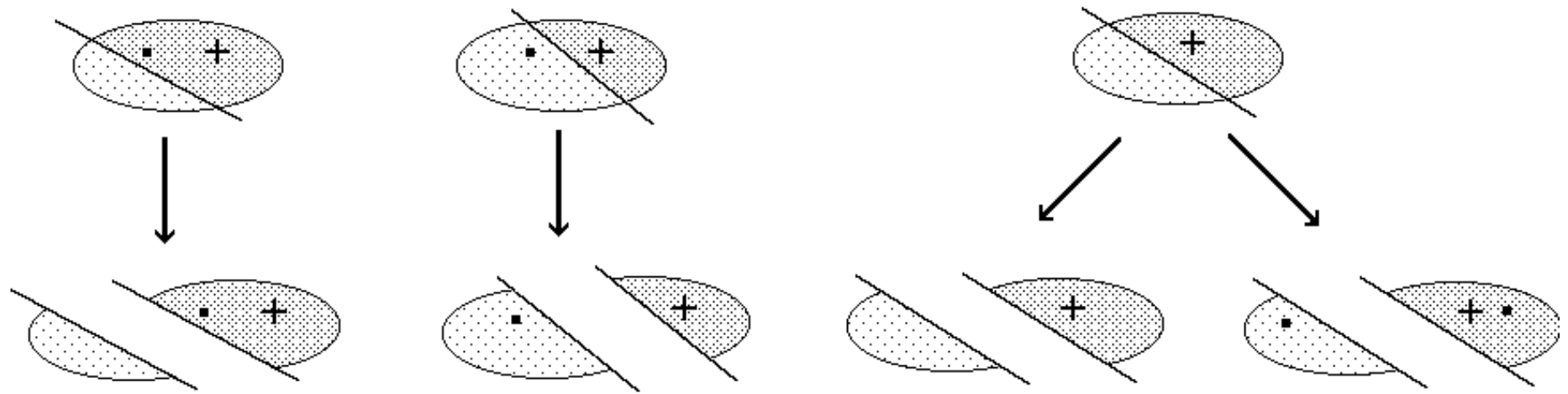


Abbildung 3: Ladungs- und Elektronenbilanz bei der Fragmentierung

Spektroelektrochemie

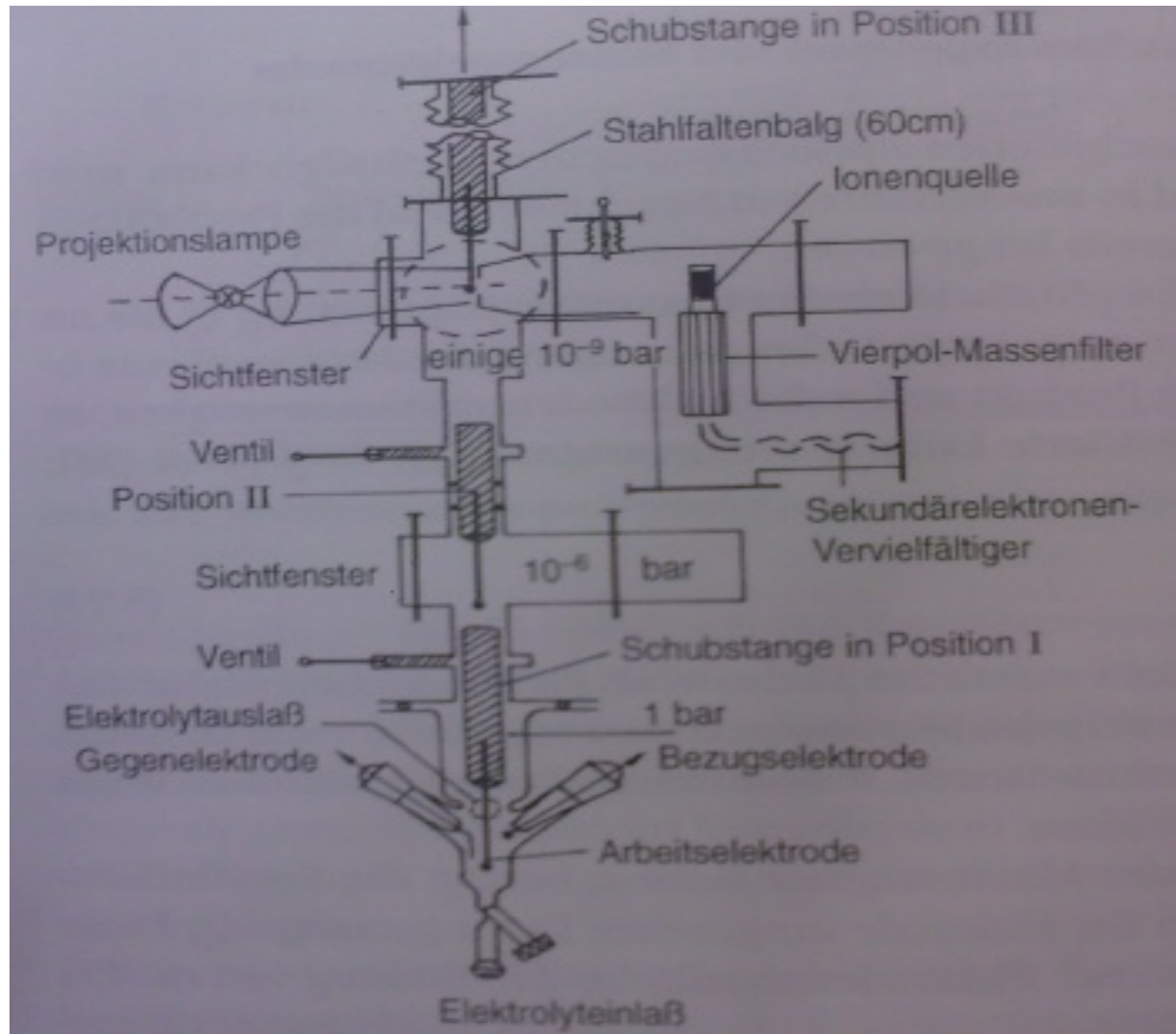
- Spektroskopische Methoden an der Phasengrenze Elektrolyt/Elektrode
- Geben Informationen über:
 - optische Eigenschaften
 - kristallographische Eigenschaften
 - Konzentrationen in der Grenzschicht (Atome, Moleküle, Ionen, Radikale)
 - deren Koordination (z.B mit Liganden)
 - deren Abstand zu Wechselwirkungszentren + Art und Stärke der Wechselwirkung
 - deren Orientierung zur Elektrode

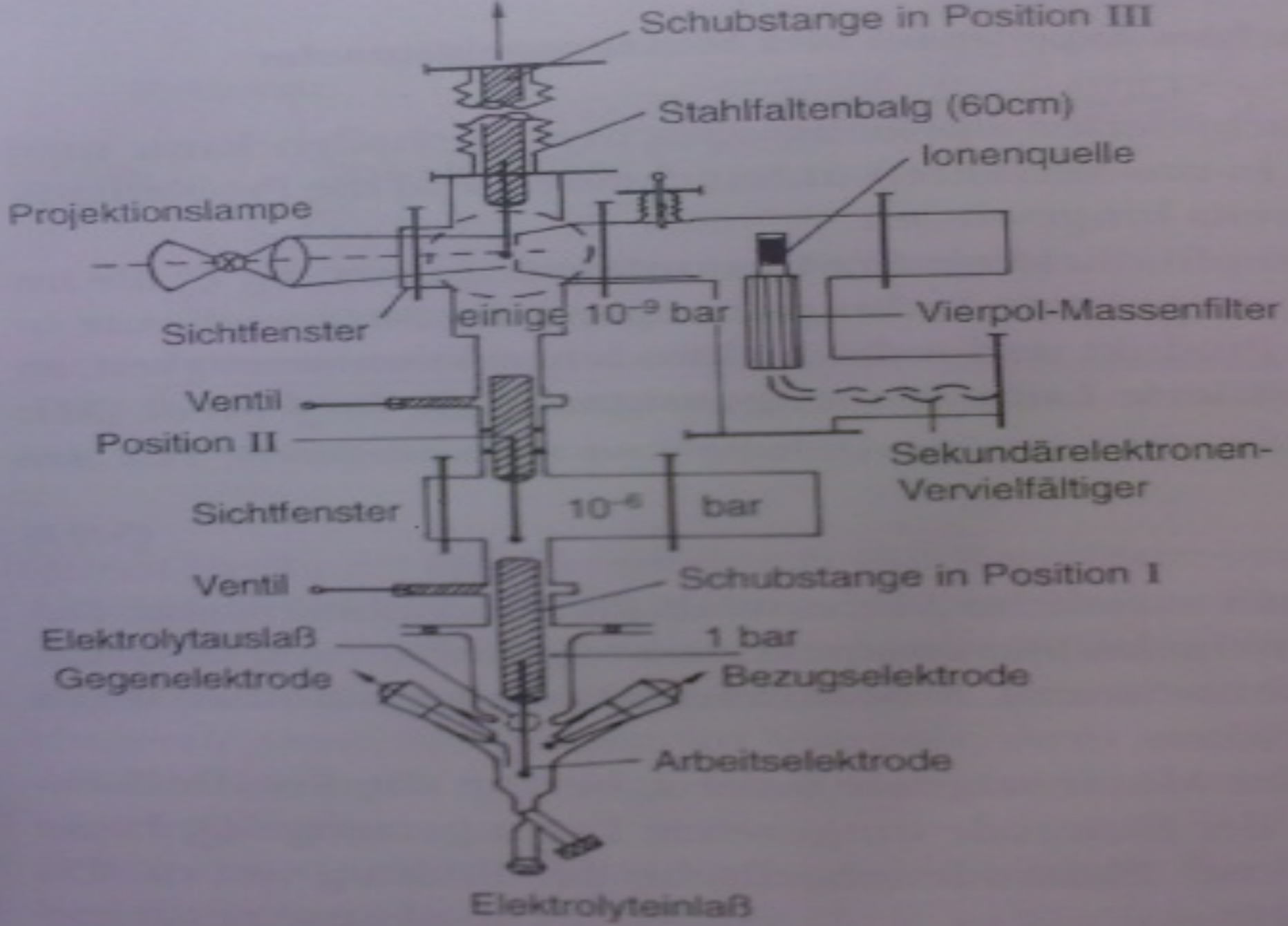
Massenspektrometrie in der Elektrochemie

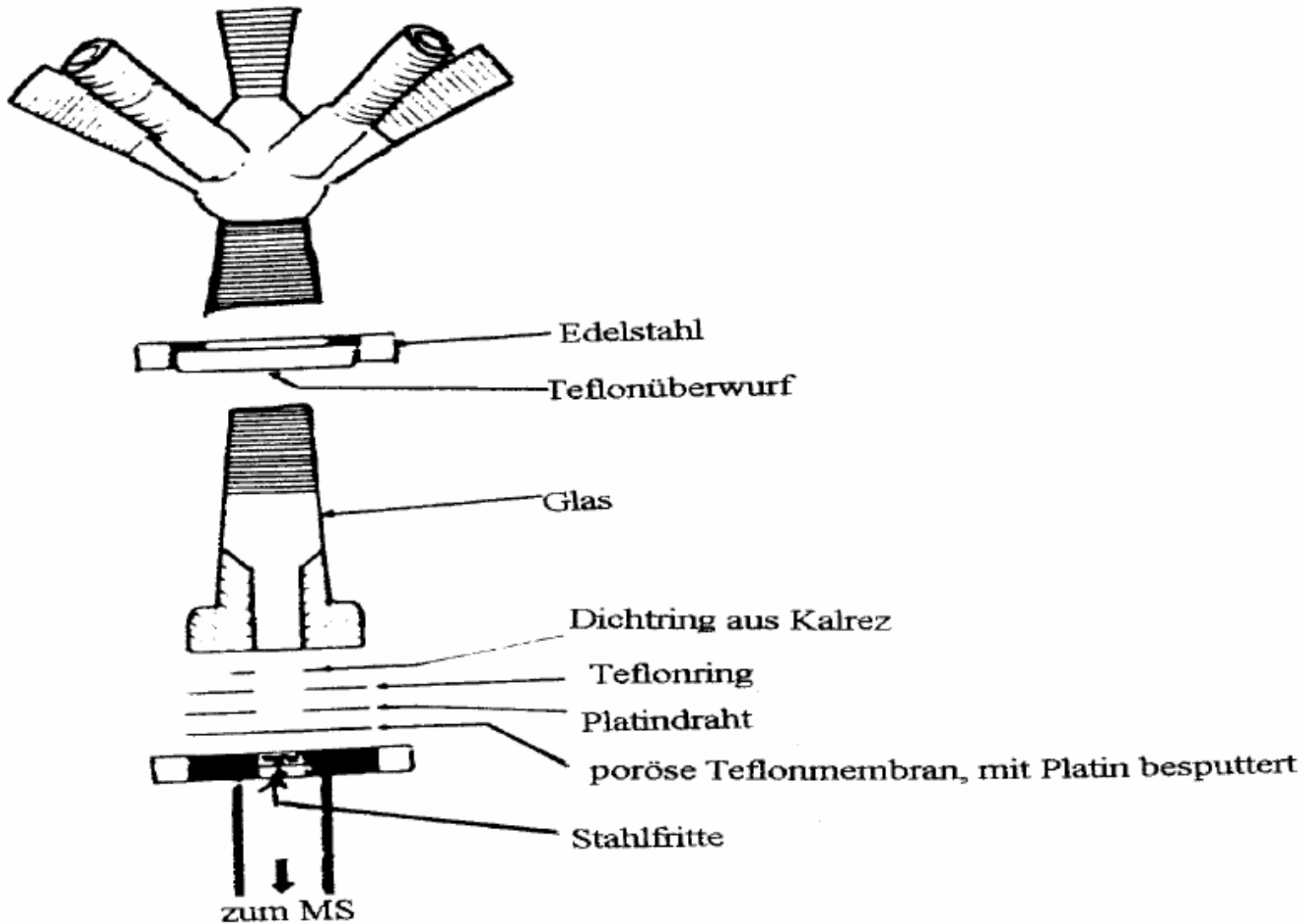
Anwendung

- Bsp.: ECTDMS

Elektrochemische
Thermodesorbptions-
Massenspektrometrie

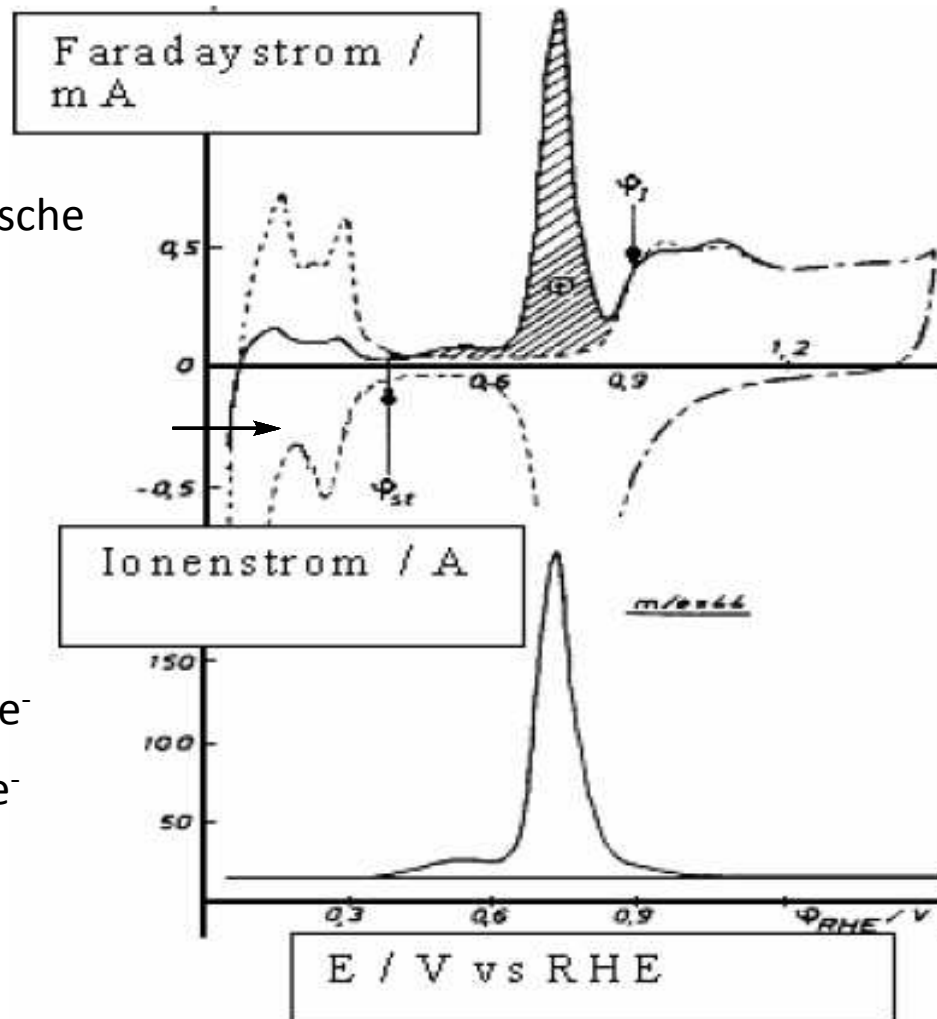
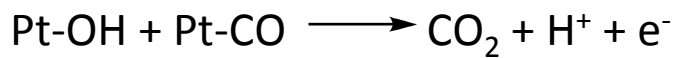






In situ-Verfahren

- DEMS
Differenzielle elektrochemische
Massenspektrometrie



Quellen:

- H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, *Wiley-VCH*, **2005**
- T. Lehmann, Massenspektrometrie, Freie Universität Berlin **1998/2009**
- J. P. Siebrasse, Differenzielle Elektrochemische Massenspektrometrie, Universität Bonn
- S. Bruckenstein, R. R. Gadde, *J. am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 793
- O. Wolter, J. Heitbaum, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1984**, 84, 2
- B. Bittens-Cattaneo, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 1210
- M. Vogel, S. van Leeuwen, B. Seiwert, U. Karst, *Nachr. Chem.* **2005**, 53, 1145–1147
- U. Karst, *Angew. Chem.* 2004, 116, 2530 –2532

