

CHROM. 10,346

UNTERSUCHUNGEN ZU EINER ELEKTRONENANLAGERUNGSSPEKTROSKOPIE MIT ELEKTRONENANLAGERUNGSDETEKTOREN

PETER POPP, JÜRGEN LEONHARDT und GUDRUN OPPERMANN

Akademie der Wissenschaften der D.D.R., Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung, Leipzig (D.D.R.)

(Eingegangen am 24. Mai 1977)

SUMMARY

Study of an electron attachment spectroscopy technique using an electron capture detector

A new modified electron attachment spectroscopy technique is described. The energy of electrons is varied by means of radiofrequency voltage superimposed on the d.c. voltage of a capture detector in the range of 0.04 to 0.5 eV for nitrogen and 0.04 to 2.8 eV for argon-nitrogen as carrier gases.

Plotting the electron capture coefficients against the mean electron energies one obtains electron attachment spectra of gas chromatographically separated compounds. The results are in a good agreement with other workers' measurements.

It is shown that the selectivity and sensitivity of the d.c. detector increase considerably up to maximal values, which correspond to a maximum in the energy dependence of the capture cross-sections of the molecule.

EINLEITUNG

Die ersten Versuche, eine Elektronenanlagerungsspektroskopie mit Elektronenanlagerungsdetektoren zu betreiben, reichen bis ins Jahr 1960 zurück, als Lovelock und Lipsky¹ eine einfache Methode beschrieben, mit der funktionelle Gruppen in gaschromatographisch getrennten chemischen Verbindungen identifiziert werden konnten. Im Jahre 1967 berichteten Lovelock *et al.*² über vorbereitende Experimente zu einer analytischen Elektronenanlagerungsspektroskopie unter Benützung eines konventionellen impulsbetriebenen Elektronenanlagerungsdetektors. Dabei wurden Elektronenanlagerungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Elektronenenergie gemessen. Die Elektronen wurden durch ein hochfrequentes Wechselfeld, das während der Dauer des Absaugimpulses ausgetastet war, auf Energien zwischen 0.03 (thermische Energie) und 1 eV beschleunigt.

Die Beeinflussung der Elektronenenergieverteilung durch Temperaturvariation ist eine weitere Möglichkeit, Elektronenanlagerungsspektren zu gewinnen. Die Verteilung lässt sich allerdings in diesem Falle weit weniger modifizieren (die thermischen

Energien liegen zwischen 0.038 und 0.08 eV, wenn der überschreitbare Temperaturbereich 20–350° beträgt).

Die Veränderung der Elektronenanlagerungswahrscheinlichkeit bei Temperaturvariation ist wesentlich auf die thermische Aktivierung der Moleküle zurückzuführen. Diese Methode wurde von Wentworth und Mitarbeitern^{3,4} zur Charakterisierung der im Detektor vor sich gehenden Prozesse und zur Identifizierung unbekannter Substanzen eingeführt.

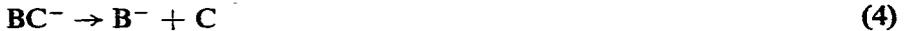
Die Untersuchungen, über die in der vorliegenden Arbeit berichtet wird, gelten wie die von Lovelock *et al.*² der Beeinflussung der Elektronenenergieverteilung durch elektrische Felder. Im Unterschied zu diesen Experimenten wurde hier mit einem d.c.-Elektronenanlagerungsdetektor gearbeitet. Der Betriebsspannung dieses Detektors wurde eine hochfrequente Wechselspannung überlagert.

GRUNDLAGEN

Die Bildung negativer Ionen in Elektronenanlagerungsdetektoren erfolgt entweder nichtdissoziativ gemäss



oder dissoziativ nach



Die Bildungsrate q negativer Ionen wird durch die Beziehung

$$q = c_{BC} \cdot N_L \cdot n_e \cdot \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_0^\infty \sigma_{BC}(\varepsilon) \cdot W(\varepsilon, E/p) \varepsilon^\pm d\varepsilon \quad (5)$$

beschrieben, wobei

c_{BC} [Mol·cm ⁻³]	= Konzentration der anlagernden Komponente
N_L [Mol ⁻¹]	= Loschmidt'sche Zahl
n_e [cm ⁻³]	= Elektronendichte
m_e [g]	= Masse eines Elektrons
σ_{BC} [cm ²]	= Elektronenanlagerungsquerschnitt
$W(\varepsilon, E/p)$	= Energieverteilungsfunktion (ε = Elektronenenergie; E = elektrische Feldstärke; p = Druck)

Da die Rekombinationsrate dieser negativen Ionen mit positiven Trägergasionen wesentlich höher ist als die der Elektronen-Ionen-Rekombination, bewirkt das Einbringen elektronegativer Substanzen eine Verringerung des Ionisationsstromes, di . Wenn die Diffusion negativer Ionen an die Wände vernachlässigt werden kann und der rekombinierende Teil der erzeugten negativen Ionen durch eine Konstante η repräsentiert wird, ergibt sich die Verringerung des Elektronenstromes aus

$$- di = e \cdot V \cdot \eta \cdot dq \quad (6)$$

wobei

$$V[\text{cm}^3] = \text{Volumen des Ionisationsraumes.}$$

Der Zusammenhang zwischen Elektronendichte und Elektronenstrom wird durch die Beziehung hergestellt:

$$i = e \cdot F \cdot u \cdot n_e \quad (7)$$

wobei

$$u \text{ [cm} \cdot \text{sec}^{-1}] = \text{Elektronendriftgeschwindigkeit}$$

$$F \text{ [cm}^2] = \text{Elektrodenfläche}$$

Gl. 7 in Gl. 5 eingesetzt, erhält man schliesslich Gl. 8, wobei l der Elektrodenabstand in cm ist:

$$-\frac{di}{i} = N_L \cdot \frac{l}{u} \cdot \sqrt{\frac{2}{m_e}} \cdot \eta \int_0^\infty \sigma_{BC}(\varepsilon) \cdot W(\varepsilon, \frac{E}{p}) \varepsilon^\pm d\varepsilon \cdot dc_{BC} \quad (8)$$

Werden in Gl. 8 di und dc als physikalische Differentiale aufgefasst, so kann für kleine Werte von c geschrieben werden:

$$-\frac{\Delta i}{i \cdot \Delta c_{BC}} = \frac{\Delta i}{(i_0 - \Delta i) \cdot \Delta c_{BC}} = N_L \cdot \frac{l}{u} \cdot \sqrt{\frac{2}{m_e}} \cdot \eta \int_0^\infty \sigma_{BC}(\varepsilon) \cdot W(\varepsilon, \frac{E}{p}) \varepsilon^\pm d\varepsilon \quad (9)$$

In Gl. 9 wird der Anlagerungskoeffizient K , der dem Experiment direkt zugänglich ist, definiert, und es ergibt sich die Beziehung 10, die mit der von Wentworth und Mitarbeitern auf andere Weise abgeleiteten³ identisch ist:

$$\frac{\Delta i}{i_0 - \Delta i} = K \Delta c_{BC} \quad (10)$$

Es gilt:

$$K(\frac{E}{p}) = N \cdot \frac{L}{u} \sqrt{\frac{2}{m_e}} \cdot \eta \int_0^\infty \sigma(\varepsilon) W(\varepsilon, \frac{E}{p}) \varepsilon^\pm d\varepsilon \quad (11)$$

Die Beziehung 11 liefert die quantitative Kopplung des Anlagerungskoeffizienten mit $\sigma(\varepsilon)$.

Wenn $W(\varepsilon, E/p)$ der anlagerungsfähigen Elektronen in Abhängigkeit von der Amplitude der hochfrequenten Wechselspannung abgeschätzt werden kann, ist $K(E/p)$ dem Produkt aus einem "mittleren Anlagerungsquerschnitt" $\langle \sigma_{BC}(\varepsilon) \rangle$ und der mittleren Quadratwurzel der Energie $\langle \varepsilon^\pm \rangle$ proportional. Eine Darstellung von $K(E/p)$ gegen $\varepsilon(E/p)$ ergibt substanzspezifische Kurven, aus deren Form auf die Art der zu analysierenden Substanzen geschlossen werden kann, ja sogar eine Identifizierung unbekannter Komponenten möglich ist. Wird die mittlere Energieverteilung so gewählt, dass der Elektronenanlagerungsquerschnitt einer bestimmten Substanz sein Maximum erreicht, kann die Selektivität des Detektors erhöht und die Empfindlichkeit beträchtlich gesteigert werden.

Die Grundlage für eine solche Abschätzung der mittleren Elektronenenergie liefern theoretische Arbeiten von Carlton und Megill⁵ sowie von Phelps und Voshall⁶ für die Energieverteilungsfunktion in Stickstoff und von Ritchie und Whitesides⁷ für die Energieverteilungsfunktion in Argon in Abhängigkeit vom E/p -Wert. Den ex-

perimentellen Beweis, dass diese Energieverteilungsfunktionen die Verhältnisse in einer Ionisationskammer, die für Elektronenschwarmexperimente geeignet ist, gut wiedergeben, führten Christophorou *et al.*⁸ bzw. Christodoulides und Christophorou⁹. Diese Verteilungsfunktionen, die unter der Annahme, dass eine Spur eines elektro-negativen Gases die Energieverteilung in der Ionisationskammer nicht merklich modifiziert, verwendet wurden, sind auch auf die Verhältnisse des Elektronen-anlagerungsdetektors übertragbar. Damit wird ein direkter Vergleich zu Schwarm-experimenten von Christophorou und Mitarbeitern möglich.

DIMENSIONIERUNG DER ANORDNUNG

Die Untersuchungen wurden mit einem Ni-63-Elektronenanlagerungsdetektor durchgeführt, dessen Aufbau aus Fig. 1 ersichtlich ist. Der Detektor ist so dimen-sioniert, dass der Elektrodenabstand (17 mm) etwas grösser ist als die experimentell in Stickstoff durch Abstandsvariation ermittelte Reichweite der β -Strahlung (15 mm), die Strahlung also total absorbiert wird. Das Volumen des Ionisationsraumes wurde dabei so klein wie möglich gehalten (*ca.* 1 cm³). Der zur Verfügung stehende Hoch-frequenzgenerator lieferte Signale, die bis zu einem Spannungswert $U_{eff} \approx 700$ V verstärkt werden konnten. Die Frequenz war zwischen 0 und 24 MHz regelbar.

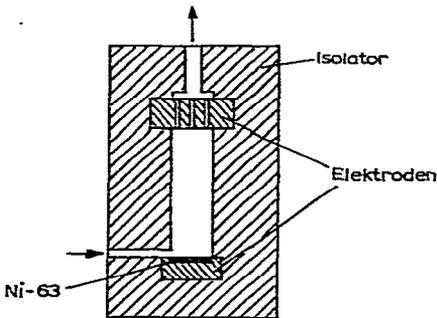


Fig. 1. Schematische Darstellung des Detektors.

Die Möglichkeiten der Energievariation der Elektronen lassen sich unter Zuhilfenahme der Verteilungsfunktionen in Argon⁷ und Stickstoff⁶ angeben: Bei E/p -Werten zwischen 0.01 und 0.5 V/cm·torr ergibt sich für Argon eine Variationsbreite der mittleren Elektronenenergie zwischen 0.2 und 2.8 eV und für Stickstoff zwischen 0.04 und 0.5 eV. Die maximal für Argon-Stickstoff-Trägergasgemische erreichbaren Energiewerte liegen zwischen 0.5 und 2.8 eV.

Zur Abschätzung der Frequenzen, die notwendig sind, um Kollisionen mit den Kammerwänden weitgehend vernachlässigen zu können, ergibt sich die Driftgeschwindigkeit der Elektronen im elektrischen Wechselfeld wie folgt:

$$v = b_e \cdot \frac{u_0}{d} \sin \omega t \quad (12)$$

wobei

b_e = Beweglichkeit der Elektronen

Während einer Halbperiode ($T/2 = \pi/\omega$) legt ein Elektron die Strecke

$$s = b_e \cdot \frac{u_0}{d} = \int_0^{\frac{\pi}{\omega}} \sin \omega t \, dt = \frac{b_e}{\pi} \cdot \frac{u_0}{d \cdot f} \quad (13)$$

zwischen den Elektroden des Detektors zurück. Die Frequenz muss dabei so gewählt werden, dass die Beziehung $s \ll d$ ($d =$ Elektrodenabstand) gilt. Eine Abschätzung der Wegstrecke \bar{s} , die ein Elektron benötigt, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, ist folgendermassen möglich: aus der Beziehung für die Energiezunahme im elektrischen Feld

$$d \left(\frac{mc^2}{2} \right) = \frac{e^2 \cdot E^2 \cdot \lambda_e}{m \cdot c} dt - K \left(\frac{mc^2}{2} \right) \cdot \frac{c}{\lambda_e} dt \quad (14)$$

wobei

$c =$ thermische Geschwindigkeit der Elektronen

$K =$ Energieübertragungsfaktor

erhält man durch Integration

$$t/\tau = \frac{1}{2} \ln [1 + y/(1-y)] - \tan^{-1} y \quad (15)$$

wenn $y = c/c_\infty$, wobei c_∞ der Wert von c ist, den man für $t \rightarrow \infty$ erhält. Dabei ist $\tau = (\frac{1}{2})^{\frac{1}{2}} (m/e)^{\frac{1}{2}} (1/K)^{\frac{1}{2}} (\lambda_e/E)^{\frac{1}{2}}$.

Bei $t = \tau$ haben 94% der Elektronen die Geschwindigkeit erreicht, die dem Gleichgewichtszustand entspricht. τ lässt sich für reale Werte berechnen:

Mit Stickstoff als Trägergas ergibt sich bei einem Wechselfeld $E = 300$ V/cm, $K_{N_2} = 2 m/M = 3.86 \cdot 10^{-5}$ und $\lambda_e = 5 \cdot 10^{-5}$ cm ein Wert $\tau = 2 \cdot 10^{-8}$ sec, also

$$\bar{s} = \int_0^\tau v dt = \left[\frac{e\lambda_e}{mc} \cdot E \cdot \tau \right]_0^\tau \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \quad (16)$$

Um zu erreichen, dass die Strecke s zwischen 10^{-1} und $5 \cdot 10^{-2}$ cm liegt, also der Gleichgewichtszustand erreicht und die Zahl der Kollisionen mit den Elektroden gering wird, wurde die Frequenz zu $f = 15$ MHz festgelegt.

EXPERIMENTELLER AUFBAU

Fig. 2 zeigt das Schema der experimentellen Anordnung. Dem Trägergas werden die elektronegativen Komponenten durch einen Flüssigkeitsprobegeber (2) zugesetzt. Als Trennsäule (3) diente eine V2A-Säule (2.5 m \times 4 mm I.D.), gefüllt mit Chromosorb W + 10% SE-30. Der Elektronenanlagerungsdetektor (4) enthielt eine 1-mCi Ni-63-Strahlungsquelle. Der Betriebsspannung des Detektors, einer Gleichspannung [$U = 0-100$ V entnommen aus der Gleichspannungsquelle (6)], wurde die hochfrequente Wechselspannung ($U_{\text{eff}} = 0-700$ V), die einem HF-Generator (5) entnommen wurde, überlagert. Der Ionisationsstrom wurde mit einem Schwingkondensatorelektrometer (8) gemessen und von einem Kompensationsbandschreiber (9) registriert.

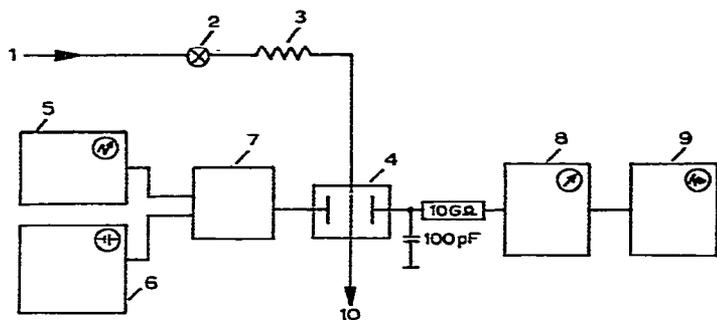


Fig. 2. Schema der Messanordnung. 1 = Trägereingang, 2 = Flüssigkeitsprobegeber, 3 = gaschromatographische Trennsäule, 4 = Detektor, 5 = HF-Generator, 6 = Gleichspannungsquelle, 7 = Überlagerung von HF-Wechselspannung und Gleichspannung, 8 = Elektrometer, 9 = Schreiber, und 10 = Trägergasausgang.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Diskussion der experimentell erhaltenen Elektronenanlagerungsspektren

Durch Veränderung der Amplitude der hochfrequenten Wechselspannung wurden Elektronenanlagerungsspektren für acht Substanzen aufgenommen: Benzylchlorid, Chlorbenzol, Chloroform, Methylchlorid, Nitrobenzol, Propyljodid, Schwefelkohlenstoff und Trichloräthylen. Fig. 3 und 4 zeigen die Abhängigkeit des Elektronenanlagerungskoeffizienten K , der unter Benutzung der Beziehung 10 gewonnen wurde, von Effektivwert der hochfrequenten Wechselspannung bzw. von der mittleren Elektronenenergie im Trägergas Stickstoff.

Die mittlere Energie der Elektronen wurde nach Angaben von Christophorou¹⁰, die auf die Verteilungsfunktionen von Phelps und Voshall⁶ zurückgehen, berechnet.

Die Kurvenverläufe von CHCl_3 , CH_2Cl_2 und C_2HCl_3 sind unmittelbar mit den von Christodoulides und Christophorou⁹ mit einer Elektronenschwarmmethode ermittelten Abhängigkeiten der Anlagerungsrate $\alpha \cdot \omega$ [$\text{sec}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}$] von der Energie vergleichbar. Bemerkenswert ist die sehr gute Übereinstimmung der Peakmaxima von CHCl_3 (0.37 eV bei Christodoulides und Christophorou, 0.39 eV nach eigenen Messungen), während die bei 0.65 eV bzw. 0.75 eV liegenden Maxima von C_2HCl_3 und CH_2Cl_2 bei unseren Stickstoff-Messungen nicht erreicht werden konnten, da der überschreitbare Energiebereich auf etwa 0.5 eV begrenzt ist.

Ein Vergleich mit den von Lovelock *et al.*² auf ähnliche Weise ermittelten Anlagerungsspektren von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ zeigt gute qualitative Übereinstimmung des Kurvenverlaufs. Zu diesen drei Substanzen ist folgendes zu bemerken: Chlorbenzol unterliegt einem dissoziativen Anlagerungsprozess gemäss der Reaktionsgleichung $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^- + \text{Cl}^-$ mit einem Peakmaximum bei 0.86 eV¹¹. Der Anstieg des Koeffizienten K im erfassbaren Energiebereich erstreckt sich über vier Grössenordnungen. Auch Benzylchlorid lagert dissoziativ an. Nitrobenzol fängt Elektronen im betrachteten Energiebereich nichtdissoziativ gemäss $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + e^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ ein^{3,12}. Dementsprechend ist bei höheren Energie eine Verringerung der Anlagerungsrate zu erwarten.

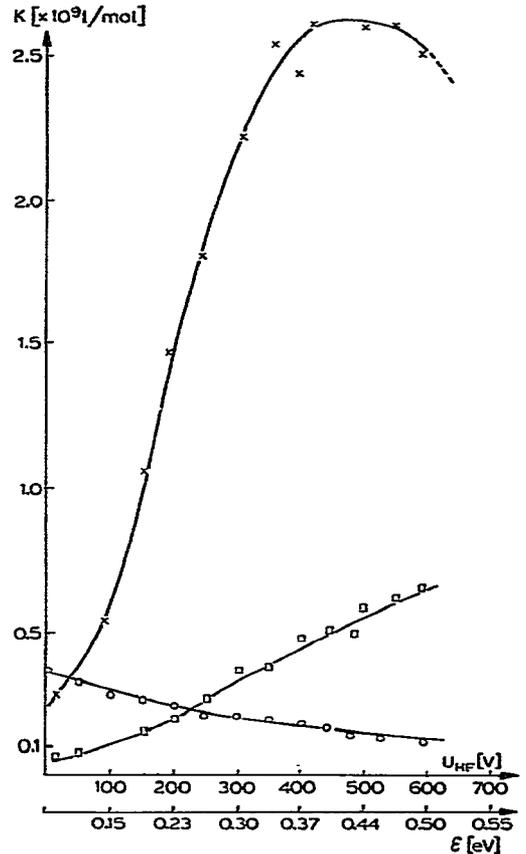
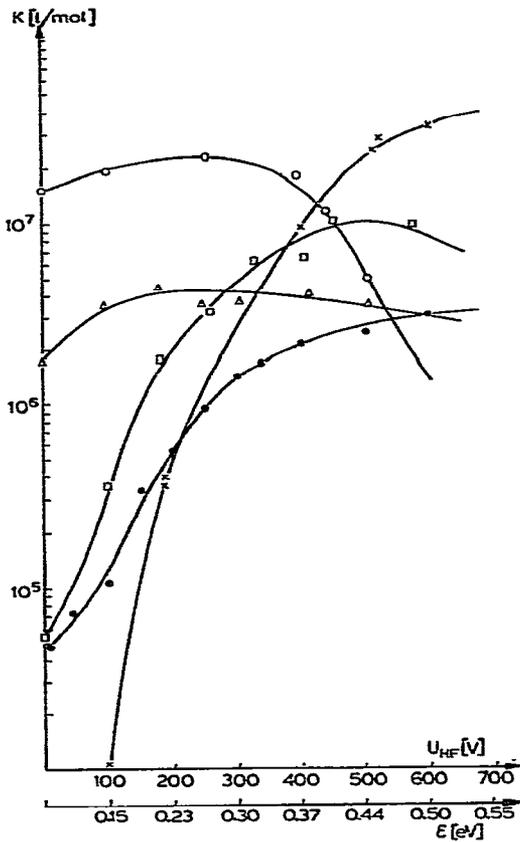


Fig. 3. Abhängigkeit der Elektroneneinfangkoeffizienten K von der hochfrequenten Wechselspannung bzw. der mittleren Elektronenenergie. \times , Chlorobenzol; \square , Benzylchlorid ($K \cdot 10^{-2}$); \bullet , Methylenchlorid; Δ , Nitrobenzol ($K \cdot 10^{-2}$); \circ , Propyljodid ($K \cdot 10^{-2}$).

Fig. 4. Abhängigkeit der Elektronenanlagerungskoeffizienten von der mittleren Elektronenenergie. \times , Chloroform; \square , Trichloräthylen; \circ , Schwefelkohlenstoff.

Geht man vom Trägergas Stickstoff zu anderen Trägergasen über, so lässt sich eine weitere Modifizierung der Energieverteilung erreichen. Durch Argon-Stickstoff-Gemische kann —wie bereits ausgeführt— der erfassbare Energiebereich von 0.5 eV auf 2.8 eV vergrößert werden. Fig. 5 zeigt die Abhängigkeit des Elektronenanlagerungskoeffizienten von Chloroform von der Zusammensetzung des Trägergases. Das bei 0.39 eV auftretende Maximum verschiebt sich von einer Spannung $U_{HF} = 500$ V zu $U_{HF} = 120$ V bzw. $U_{HF} = 80$ V, wenn das Trägergas Stickstoff durch Argon + 6.5% Stickstoff bzw. Argon + 1.5% Stickstoff ersetzt wird. Durch Verwendung mehrerer Substanzen, deren Resonanzmaxima für dissoziative Elektronenanlagerung bekannt sind, kann in solchen Trägergasgemischen eine grobe Energieeichung erfolgen. Für Methylenchlorid ist es möglich, durch Modifizierung des Trägergases (siehe Fig. 6) den Resonanzpeak bei 0.75 eV in den erfassbaren Energiebereich zu transformieren.

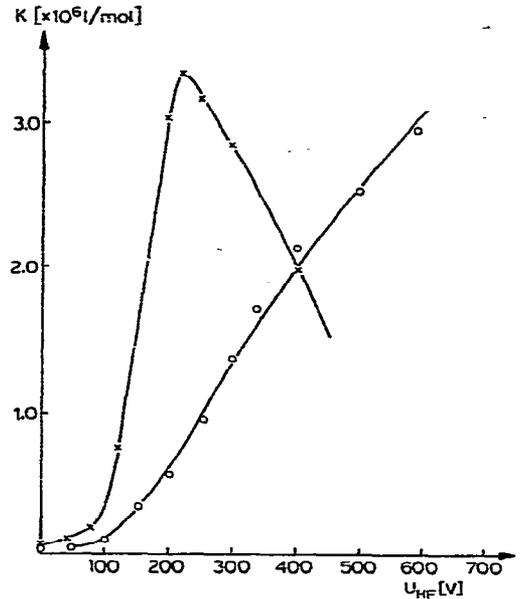
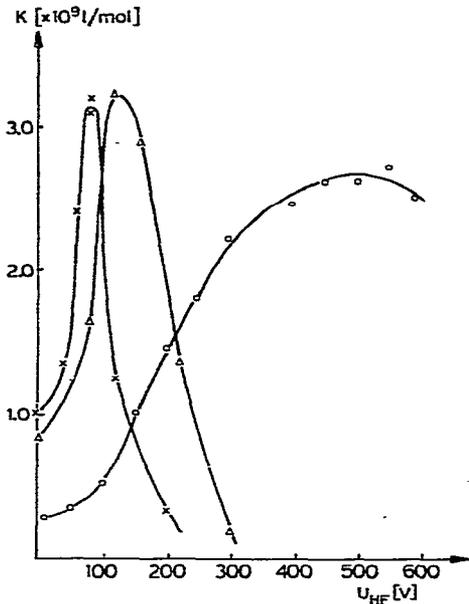


Fig. 5. Abhängigkeit des Elektronenanlagerungskoeffizienten von Chloroform von der Zusammensetzung des Trägergases. \times , Ar + 1.5% N₂ reinst; Δ , Ar + 6.5% N₂ reinst; O, N₂ reinst.

Fig. 6. Abhängigkeit des Elektronenanlagerungskoeffizienten von Methylenechlorid von der Zusammensetzung des Trägergases. \times , Ar + 2.7% N₂ reinst; O, N₂ reinst.

Empfindlichkeit und Nachweisgrenze des Detektors in Abhängigkeit von der mittleren Energie der Elektronen

Fig. 7 zeigt für zwei verschiedene Feldstärken des überlagerten Wechselfeldes Chromatogramme einer Probe, die $3 \cdot 10^{-11}$ mol CS₂, 10^{-11} mol CHCl₃, CCl₄ und $2 \cdot 10^{-11}$ mol C₂HCl₃ enthält. Das Lösungsmittel Benzol und Tetrachlorkohlenstoff werden nicht völlig getrennt. Der O₂- und der CS₂-Peak verringern sich mit Erhöhung der Elektronenenergie, der CHCl₃- und der C₂HCl₃-Peak vergrößern sich. Das Resonanzmaximum des CCl₄-Peaks liegt bei thermischen Energien. Infolgedessen tritt bei $U_{HF} = 15$ V eine starke Stromabsenkung auf, die den Benzolpeak überlagert; die Anwesenheit des Benzols bringt eine Stromerhöhung mit sich, zurückzuführen auf den höheren Ionisierungsquerschnitt des Benzols gegenüber dem Trägergas Stickstoff.

Tabelle I gibt Empfindlichkeit und Nachweisgrenze des Detektors bei Verwendung von Stickstoff als Trägergas für einige der untersuchten Verbindungen bei Abwesenheit der hochfrequenten Wechselspannung und im Peakmaximum bzw. beim höchsten verfügbaren Wert der Wechselspannung wieder. Daraus ist ersichtlich, dass die Nachweisempfindlichkeit bei entsprechender Wahl der mittleren Elektronenenergie um Größenordnungen erhöht bzw. die Nachweisgrenze um Größenordnungen herabgesetzt werden kann.

Die Ergebnisse zeigen, dass es mit der beschriebenen Anordnung möglich ist, Elektronenanlagerungsspektren elektronegativer Substanzen aufzunehmen und auf der Basis berechneter Elektronenenergieverteilungen eine Energieeichung vorzu-

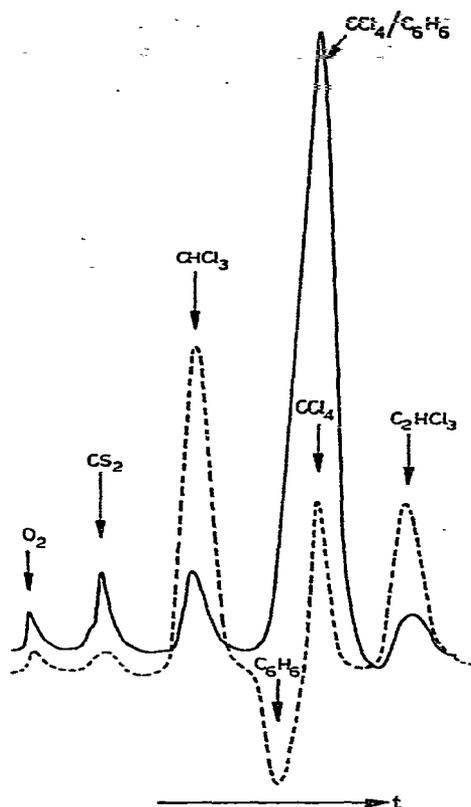


Fig. 7. Chromatogramm eines Probegemisches bei (—) $U_{HF} = 15$ V und (---) $U_{HF} = 500$ V. Trennsäule, V2A Stahl, 2,5 m \times 4 mm I.D., Chromosorb W + 10% SE-30. Probe: $1.76 \cdot 10^{-3}$ g Benzol, $2.28 \cdot 10^{-9}$ g Schwefelkohlenstoff, $1.2 \cdot 10^{-9}$ g Chloroform, und $2.63 \cdot 10^{-9}$ g Trichloräthylen.

TABELLE I

EMPFINDLICHKEIT UND NACHWEISGRENZE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER HOCHFREQUENTEN WECHSELSPANNUNG

Substanz	U_{HF} (V)	Nachweisgrenze (mol/sec)	Empfindlichkeit (A·sec/mol)
Chlorbenzol	—	$1.2 \cdot 10^{-10}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
	600	$3.6 \cdot 10^{-14}$	3.35
Propyljodid	—	$7.8 \cdot 10^{-16}$	156
	250	$5.0 \cdot 10^{-16}$	245
Benzylchlorid	—	$1.25 \cdot 10^{-13}$	1
	450	$7.7 \cdot 10^{-16}$	160
Nitrobenzol	—	$1.8 \cdot 10^{-15}$	133
	180	$8.0 \cdot 10^{-16}$	280
Methylenchlorid	—	$7.5 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-3}$
	600	$1.4 \cdot 10^{-12}$	0.24
Chloroform	—	$6.9 \cdot 10^{-14}$	2.8
	500	$2.0 \cdot 10^{-15}$	122
Trichloräthylen	—	$2.9 \cdot 10^{-14}$	8.6
	590	$5.9 \cdot 10^{-15}$	42

nehmen. Mit Hilfe dieser Spektren können unbekannte Komponenten in Gaschromatogrammen identifiziert und die Leistungsparameter des Elektronenanlagerungsdetektors (Empfindlichkeit, Nachweisgrenze, Selektivität) für viele Substanzen erheblich verbessert werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über Untersuchungen zu einer neuartigen Elektronenanlagerungsspektroskopie berichtet. Dabei lässt sich die Energie der Elektronen in einem Elektronenanlagerungsdetektor im Bereich von 0.04 bis 0.5 eV bei Verwendung von Stickstoff als Trägergas und im Bereich von 0.04 bis 2.8 eV bei Verwendung von Argon-Stickstoff-Gemischen variieren, wenn der Betriebsspannung des Detektors eine hochfrequente Wechselfspannung überlagert wird. Trägt man den Elektronenanlagerungskoeffizienten gegen die mittlere Elektronenenergie auf, erhält man Elektronenanlagerungsspektren der gaschromatographisch getrennten Komponenten. Die Ergebnisse stimmen gut mit den Messungen anderer Autoren überein. Es wird gezeigt, dass Selektivität und Empfindlichkeit des Detektors mit diesem Verfahren beträchtlich gesteigert werden können. Die höchste Nachweisempfindlichkeit wird erreicht, wenn die mittlere Elektronenenergie so variiert wird, dass der Anlagerungsquerschnitt eines bestimmten Moleküls seinen Maximalwert erreicht.

LITERATUR

- 1 J. E. Lovelock und S. R. Lipsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 431.
- 2 J. E. Lovelock, D. C. Fenimore und A. Zlatkis, *J. Gas Chromatogr.*, 8 (1967) 392.
- 3 W. E. Wentworth, E. Chen und J. E. Lovelock, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 445.
- 4 W. E. Wentworth und E. Chen, *J. Gas Chromatogr.*, 4 (1967) 170.
- 5 N. P. Carlton und L. R. Megill, *Phys. Rev.*, 126 (1962) 2089.
- 6 A. V. Phelps und R. E. Voshall, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 3246.
- 7 R. H. Ritchie und G. E. Whitesides, *Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-3081, 1961.*
- 8 L. G. Christophorou, E. L. Chaney und A. A. Christodoulides, *Chem. Phys. Lett.*, 3 (1969) 363.
- 9 A. A. Christodoulides und L. G. Christophorou, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 4691.
- 10 L. G. Christophorou, *Atomic and Molecular Radiation Physics*, Wiley-Interscience, London, 1971.
- 11 L. G. Christophorou, R. N. Compton, G. S. Hurst und P. W. Reinhardt, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 537.
- 12 K. Jäger und A. Henglein, *Z. Naturforsch.*, 22A (1967) 700.