

I. Einführung

Die Massenspektrometrie ist ein bedeutendes Hilfsmittel in der modernen Analysentechnik und in der Isotopentrennung. Im Rahmen dieses Versuches lernen Sie den Umgang mit einer Vakuumapparatur und führen qualitative und quantitative Analysen an einem kommerziellen Quadrupol-Massenspektrometer durch. Diese Art dynamischer Massenspektrometer werden auf Grund ihrer kompakten Bauweise vorwiegend in der Vakuumtechnik und Restgasanalyse eingesetzt.

Zur Vorbereitung und Durchführung des Versuchs enthält diese Anleitung im Anhang alle notwendigen Literaturauszüge, Bedienungsanleitungen und Tabellen. Auf die theoretischen Grundlagen wird deshalb in diesem Abschnitt nicht eingegangen. Weiterführende Literatur ist am Ende unter Abschnitt V angegeben.

II. Versuchsaufbau

II.1. Vakuumsystem

Zur Erzeugung eines Hochvakuums im Bereich von 10^{-7} mbar dient zunächst eine Drehschieberpumpe, die einen Vorvakuumdruck von etwa $3 \cdot 10^{-2}$ mbar erzeugt. Als zweite Stufe ist eine Turbomolekularpumpe (70.000 U/min) über ein kleines Butterfly-Ventil an den Edelstahlrezipienten angeflanscht. Auf Grund der hohen Drehzahl sollte bei laufender Turbopumpe das Stahlgestell des Vakuumsystems nicht angestoßen werden! Zur Vermeidung einer Rückströmung von Öldämpfen der Vorpumpe ist eine Adsorptionsfalle zwischengeschaltet.

Alle Elemente des Hochvakuumsystems sind mit Cu Metalledichtungen angeflanscht. In den Rezipienten eingeführt sind das Quadrupol-Massenspektrometer, ein heizbarer Tiegel mit Temperaturkontrolle und ein Edelstahltank für flüssigen Stickstoff. Verschiedene Gase aus angeschlossenen Druckdosen oder Raumluft können über ein Dosierventil eingeleitet werden. Der Innenraum ist durch ein Sichtfenster an der Vorderseite einsehbar.

Zur Totaldruckmessung in der Hochvakuumkammer dient eine Ionisationsmeßröhre vom Typ Bayard-Alpert gut sichtbar in einem Glaskolben (IV). **Bitte den Glaskolben nicht anfassen, da sich Fingerabdrücke einbrennen!** Die Meßröhre wird mit einem Kontrollgerät ("Multigauge") ausgelesen. Dieses Kontrollgerät beinhaltet auch eine Sicherheitsschaltung die das Filament des Massenspektrometers ausschaltet ($p_5 > 1 \cdot 10^{-5}$ mbar).¹

II.2. Massenspektrometer

Das Quadrupol-Massenspektrometer MASSTORR FX arbeitet im Massenbereich 1 - 200 amu. Das Gerät sollte nur im Druckbereich $p < 10^{-5}$ mbar betrieben werden! Die bei der jeweils eingestellten Masse gemessenen Partialdrücke können direkt in der Einheit "mbar" am Gerät abgelesen werden. In der Betriebsart "scan" wird ein Spektrum im eingestellten Massenbereich durchfahren und auf einem xy-Schreiber dargestellt. Zusätzlich eingebaut wurden zwei Potentiometer zur Einstellung der Elektronenenergie und des Elektronenstroms zur Erzeugung der Ionen. Die Beschleunigungsenergie der Elektronen kann direkt an einem Digitalvoltmeter abgelesen werden. Zur Bestimmung des Ionenstroms verwenden Sie die im Anhang C angegebene Abhängigkeit von der Potentiometereinstellung. Standardspektren werden mit $E = 65$ eV und $I_e = 1$ mA durchgeföhren.

Bis auf die Untergrundmessung ist das Signal zu Rauschverhältnis ausreichend um die Masse mit 1 amu/s zu erhöhen. Die Dauer der Messung lässt sich durch den eingestellten Messbereich bestimmen.

Der Partialdruck im eingestellten Messbereich (Exponent) wird als Spannung zwischen 0 und 10 V ausgegeben und vom Oszilloskop aufgezeichnet, der Messbereich ist aus der Spannung nicht mehr zu

ermitteln und muss separat notiert werden. Führt man eine Rampe der Massenselektion, wird die Position innerhalb der Rampe ebenfalls als Spannung zwischen 0 und 10 V ausgegeben. Start und Endmasse der Rampe müssen ebenfalls notiert werden.

II.3. Tiegelheizung

Zur Verdampfung von festen Substanzen befindet sich unterhalb des Ionisationsraums des Spektrometers ein kleiner Bornitrid (BN)-Tiegel. Der Tiegel hat 10 mm Durchmesser. Zur thermischen Aufheizung ist der Tiegel mit einer dünnen Tantalfolie umwickelt, die an einer Stromdurchführung befestigt ist und mit Gleichstrom (0 - 40 A) aufgeheizt werden kann.

Zur Temperaturbestimmung ist in den verstärkten Tiegelboden ein Eisen-Konstantan Thermoelement (Fe-CuNi, Typ L DIN EN 60584-1 oder Typ J) eingeführt. Die entstehende Thermospannung wird direkt über ein Digitalvoltmeter ausgelesen. Hierbei ist zu beachten, dass zur ermittelten Temperatur aus der gemessenen Thermospannung noch der Raumtemperaturwert addiert werden muss, da sich die Tabellenwerte der Thermospannung auf eine Referenztemperatur von 0°C bezieht (Tripelpunkt von Wasser, Eiswasser).

II.4. Gaseinleitung

Die Einleitung des gewählten Gases geschieht über ein UHV Dosierventil. Zuvor sollte die Gasleitung durch mehrmaliges Abpumpen und Spülen von Fremdgasen gereinigt werden. Die Einleitung der Gase aus den angeschlossenen Druckdosen (Argon, C_xH_y) geschieht über kleine Feindosierventile. Raumluft kann über ein Nadelventil eingelassen werden.

Das Dosierventil erlaubt eine genaue Einstellung des Gasdrucks in der Vakuumkammer im gesamten Druckbereich. Dosieren Sie bei der erstmaligen Gaseinleitung vorsichtig, um ein Gefühl für die Handhabung des Ventils zu bekommen. Bei Schließen des Ventils ist darauf zu achten, dass die Null-Markierungen wieder übereinstimmen!

III. Versuchsdurchführung

III.1. Einführung

Machen Sie sich zunächst mit dem Vakuumsystem und dem Massenspektrometer vertraut! Nehmen Sie ein Restgas-Spektrum (oder mehrere Teilbereiche) im Massenbereich 1 - 200 amu auf. **Hinweis: Alle Spektren sollten unter Standardbedingungen ($E = 65$ eV, $I_e = 1$ mA) aufgenommen werden!** Nutzen Sie die Empfindlichkeit aus, um auch Bestandteile geringeren Partialdrucks sichtbar zu machen. Erklären Sie die dominierenden Linien, besonders bei $m = 18, 28, 32, 44$.

Messen Sie für eine Linie die Abhängigkeit des Ionenstroms bzw. Partialdrucks vom Elektronenstrom I_e . Wie verläuft $p(I_e)$? In welchem Bereich sollte der Emissionsstrom für weitere Messungen eingestellt werden?

Bestimmen Sie das Auflösungsvermögen durch Messung der Linienbreite an jeweils einer Linie im Bereich kleiner und großer Massenzahlen. Nach welcher Definition lässt sich ein Auflösungsvermögen sinnvoll angeben? Wie verläuft das Auflösungsvermögen in Abhängigkeit von m ?

III.2. Auftrittsenergie von Argon

Machen sie sich zuvor Gedanken um die Gaszufuhr in die Vakuumkammer, eventuell sollten die Filamente von Messröhre und Spektrometer kurzzeitig ausgeschaltet werden!

Lassen Sie mit dem Dosierventil bei angeschlossener Turbo-Pumpe Argon ($m = 40$) bis zu einem konstanten **Maximaldruck $p = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar** in die Kammer ein. Messen sie die Auftrittsenergien (Ionisierungsenergien) von Ar^+ und Ar^{++} bis etwa 100 eV. Mit dem Oszilloskop kann die

Beschleunigungsspannung und der Partialdruck aufgenommen werden. Variieren sie im interessanten Energiebereich die Energie entsprechend langsam. Vergleichen Sie Ihr Messergebnis mit den Literaturwerten. Möglicherweise sollte die eingestellte Elektronenenergie für die weiteren Messungen reskaliert werden (?).

III.3. Dissoziationsenergien von Stickstoff

Machen sie sich zunächst Gedanken zum Untergrund ihrer Messung. Nehmen sie gegebenenfalls ein Spektrum auf und bestimmen den Verlauf des Untergrunds für $m = 14$ und $m = 28$ in Abhängigkeit der Elektronenenergie.

Lassen sie über das Dosierventil Raumluft bis zum erwähnten Maximaldruck (!) in die Kammer ein.

Erläutern sie zunächst die Reaktionswege für Stickstoff (N_2) unter Elektronenbeschuss bezüglich der auftretenden Linien bei $m = 14$ und $m = 28$. Messen Sie beide Auftrittsenergien und ziehen Sie dabei mögliche Einflüsse des vorher gemessenen Untergrunds in Betracht.

Mit Kenntnis der Ionisationsenergie für das Stickstoffatom $E_I(N \rightarrow N^+ + e^-) = 14,5 \text{ eV}$ bestimmen sie nun die Dissoziationsenergien für das Stickstoffmolekül-Ion und für das neutrale Stickstoffmolekül. Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit Literaturwerten.

III.4. Quantitative Analyse

Nehmen sie erneut ein Spektrum auf. Indizieren Sie das Spektrum mit Hilfe der Cracking-Pattern und zerlegen sie es in die Komponenten. Betrachten sie nur sinnvolle Luftkomponenten! Verwenden sie aus jeder Gruppe die maximale Linie und bestimmen sie die Partialdrücke unter Berücksichtigung der relativen Empfindlichkeiten des Spektrometers für unterschiedliche Ionen. Ermitteln sie daraus die Zusammensetzung der Luft. Ist das Ergebnis vernünftig? Wo liegen mögliche Fehlerquellen? Vergleichen sie die Summe der Partialdrücke (Totaldruck) mit dem Druck der Ionisationsmessröhre und diskutieren sie das Ergebnis.

III.5. Qualitative Analyse

Lassen Sie ein unbekanntes Gas C_xH_y bis zum Maximaldruck in die Kammer ein und nehmen Sie drei verschiedene Spektren bei Anregungsenergien $E = 15 \text{ eV}$, 30 eV und 65 eV auf. Bestimmen sie unter Zuhilfenahme der Cracking Pattern die Gasart. Nach der Identifizierung benennen sie charakteristische Linien nach den entstandenen Bruchstücken. Wie kann die Bildung bestimmter Linien qualitativ erklärt werden? Welchen Einfluss hat die Anregungsenergie auf die Intensitäten?

III.6. Thermische Zersetzung

Erhitzen Sie langsam das $CaCO_3$ im Bornitridtiegel bis zu einem Maximaldruck von etwa $5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ oder maximal $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Korrigieren Sie dabei die aus der Thermospannung bestimmte Temperatur um die Raumtemperatur. Nehmen Sie beim Aufheizen kontinuierlich Spektren auf (diese müssen nicht gespeichert werden). Welche Aussagen können sie aus dem Vergleich der Spektren über die Zersetzung des $CaCO_3$ machen?

Während langsamen Abkühlens messen sie den Partialdruck der gasförmigen Komponente in Abhängigkeit der Temperatur. Bestimmen sie aus einer geeigneten Auftragung von $p(T)$ die Zersetzungsenthalpie. Vergleichen Sie die Ergebnisse mit den Literaturwerten.

III.7. Restgasanalyse

Nehmen Sie ein Spektrum auf und ermitteln Sie wie unter Punkt 4 eine typische Zusammensetzung der wichtigsten Komponenten des Restgases. Vergleichen Sie wieder den Totaldruck mit dem Wert der Ionisationsmessröhre.

Füllen Sie flüssigen Stickstoff in den oberen Tank der Kammer ein. Warten Sie einige Minuten, bis sich der Totaldruck stabilisiert hat. Nehmen Sie erneut ein Spektrum auf. Was hat der kalte Stickstofftank ($T = 77$ K) an der Zusammensetzung des Restgases geändert?

IV. Sonstige Hinweise

Zur **Evakuierung des Systems** ist darauf zu achten, dass das **schwarze Belüftungsventil der Turbopumpe geschlossen** ist! Drehschieberpumpe und Turbopumpe sollen möglich gleichzeitig angeschaltet werden.

Das Massenspektrometer kann nur betrieben werden wenn die Messröhre arbeitet, da diese den entsprechenden Schaltpunkt des Druckmessgeräts betätigt.

Nach eventuellem **Abschalten der Turbopumpe** ist diese sofort vorsichtig über das **schwarze Belüftungsventil** auf der Hochvakuumseite zu **belüften**! Soll der Rezipient dabei nicht belüftet werden, so ist vorher das Butterfly-Ventil handfest zu schließen. Während des Semesters werden die Pumpen nicht abgeschaltet, da die Anlage an zwei Tagen die Woche in Betrieb ist.

Sollten sich bei der Messung der Zersetzung von Calciumcarbonat große Abweichungen bzw. ein falscher Verlauf in $p(T)$ ergeben, so hat sich möglicherweise der Tiegelinhalt vollständig zersetzt. In diesem Fall ist der Tiegel auszubauen und neu zu beladen.

Falls das Dosierventil im geschlossenen Zustand nicht mehr dichtet, ist es einige Skalenteile weiter zu drehen. Die Null-Marken können mit einem Inbusschlüssel wieder justiert werden. Bei Erreichen der vom Hersteller vorgegebenen Nullmarken (eingraviert) ist die Metaldichtung im Ventil zu erneuern.

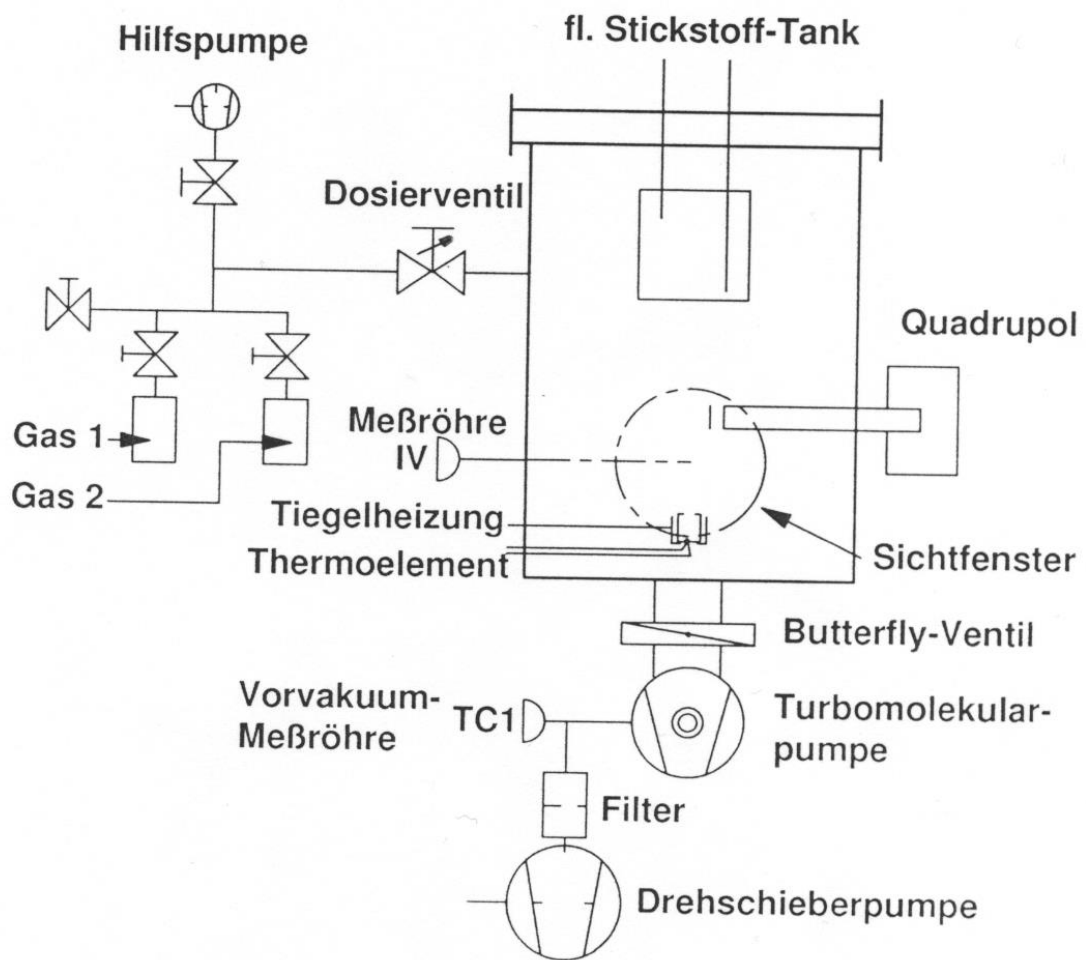
V. Literatur

H.E. Duckworth, R.C. Barber, The Late V.S. Venkatasubramanian, Mass Spectroscopy, 2. Ed. Cambridge University Press, 1986 (FBC library, chem 3.6, 83A/784)

H. Budzikiewicz, Massenspektrometrie, 3. Aufl., Verlag Chemie Weinheim, 1992 (FBC library, chem 3.6, 81A/403)

Jürgen H. Gross, Mass Spectrometry, Springer 2017, DOI: [10.1007/978-3-319-54398-7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-54398-7)
K10plus-PPN: 1659355850, PPN: 490767753 ([Direktlink](#))

James M. Thompson, Mass Spectrometry, K10plus-PPN: 1014255643, PPN: 518073408 ([Direktlink](#))



Versuchsaufbau

B 1.2 Ionenquellen

1. B 1.2.1 Übersicht

Die Verschiedenartigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften der jeweils zu untersuchenden Substanzen bezüglich Aggregatzustand, Verdampfungstemperatur, Ionisierungsenergie, Bindungszustand erfordert eine Vielfalt von Verfahren zur Ionenerzeugung aus den Atomen und Molekülen der Probensubstanz. Obwohl die Ausführungsformen der dazu verwendeten Ionenquellen zum Teil erheblich voneinander abweichen, so können sie doch im wesentlichen auf die drei nachfolgend kurz charakterisierten physikalischen Mechanismen der Ionenerzeugung zurückgeführt werden:

1. Die Stoßionisation. Neutrale Atome und Moleküle werden mit Elektronen, Ionen oder Photonen beschossen, wodurch positive und negative Ionen entstehen.
2. Die thermische Oberflächenionisation. Es wird der Langmuir-Effekt ausgenutzt, wonach adsorbierte neutrale Atome und Moleküle von einer heißen Metalloberfläche mit großer Wahrscheinlichkeit als positive oder negative Ionen abdampfen.
3. Die Feldionisation. In starken inhomogenen elektrischen Feldern entstehen aus neutralen Atomen und Molekülen positive Ionen auf Grund des Tunneleffektes.

Bei den meisten Ionenquellentypen, insbesondere bei Ionenquellen für gasförmige oder gut verdampfbare Substanzen, ist man bestrebt, die einzelnen Ionisierungsprinzipien möglichst rein zu verwirklichen (Elektronenstoß-Ionenquelle, Therm-Ionenquelle, Feld-Ionenquelle).

Bei einigen anderen Ionenquellentypen, insbesondere bei den für die Festkörperanalyse wichtigen Entladungs-Ionenquellen, sind immer mehrere der angeführten Ionisierungsprinzipien zusammen für die Ionenbildung verantwortlich.

Neben der Ionisierung der Untersuchungsprobe hat die Ionenquelle die weitere Aufgabe, die Ionen mit Hilfe einer Beschleunigungsstrecke aus der Ionisierungszone herauszuziehen und dem Trennsystem als Ionenbündel zuzuführen.

Während beim Ionisierungsvorgang die Anzahl der erzeugten Ionen der Anzahl der vorhandenen oder zugeführten neutralen Atome oder Moleküle weitgehend proportional ist, entstehen bei der Beschleunigung der Ionen sehr leicht Diskriminierungseffekte, Unstabilitäten und Nichtlinearitäten, so daß die Zusammensetzung des gebildeten Ionenbündels nicht mehr repräsentativ für die Zusammensetzung der Probe ist. Auch die unerwünschte Streuung in der kinetischen Energie der Ionen entsteht zum Teil erst bei der Ionenbeschleunigung.

Im folgenden werden nur die für die analytische Anwendung in der Massenspektrometrie wichtigen Ionenquellentypen besprochen: Die Elektronenstoßionenquelle, die thermische Oberflächenionenquelle, die Feldemissionsionenquelle und mehrere Entladungsionenquellen. Auf die zugrundeliegenden physikalischen Prinzipien, für die es ausgezeichnete Darstellungen gibt, wird nur soweit wie es notwendig erscheint, eingegangen. Seltener verwendete Zonenquellen werden in einem getrennten Abschnitt kurz gestreift.

2. B 1.2.2 Ionenerzeugung

3. B 1.2.2.1 Elektronenstoß-Ionisation

Abb. B 12 zeigt schematisch die Ionisierungszone einer Elektronenstoßionenquelle. Aus einer z. B. aus Wolfram oder Rhenium bestehenden Kathode K werden Elektronen emittiert und durch den Stoßraum R hindurch auf einen Auffänger A beschleunigt. Die Energie der Elektronen hängt von der zwischen Kathode und Stoßraum angelegten Spannung ab. Die zu analysierende Probe

wird unter einem Druck von weniger als 10^{-4} Torr in den Stoßraum R geleitet. Wenn i der Elektronenstrom, l die Länge des Stoßraumes und p der Gasdruck der Substanz im Stoßraum ist,

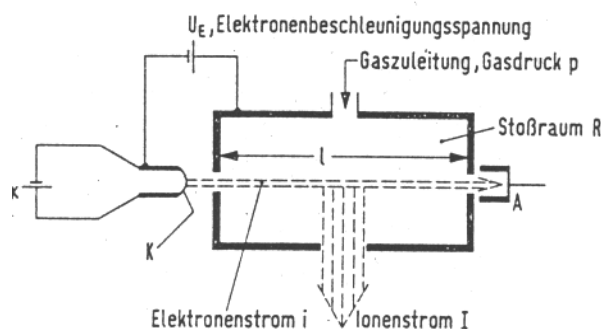


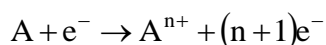
Abb. B 12:
Schematische Darstellung des Ionisierungsraumes einer Elektronenstoß-Ionenquelle.

so ist der entstehende Totalionenstrom I gegeben durch ⁷⁶⁾

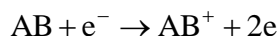
$$I = N \cdot Q \cdot p \cdot l \cdot i \quad (1)$$

Die Größe $N \cdot Q$ ist die differentielle Ionisierung. Sie gibt an, wie viele Ionen ein Elektron gegebener Energie auf 1 cm seines Weges über einen Querschnitt von 1 cm^2 durch ein Gas mit dem Druck 1 Torr bildet. $N \cdot Q$ ist temperaturabhängig. (Vgl. Abschn. C 3.1, S. 316) Die Gültigkeit der Gleichung (1), d. h. die Proportionalität von Ionenstrom und Gasdruck, ist die wichtigste Voraussetzung für die Verwendung der Elektronenstoßionenquelle zur quantitativen Analyse.

Die Ionisation durch Elektronenstoß mit den den Stoßraum durchquerenden Elektronen erfolgt bei einem Gasatom A nach dem allgemeinen Schema:



bei einem Molekül AB



Außerdem kann das Molekül zerfallen.

Über die Zerfallsmechanismen mehratomiger Moleküle wird im Abschnitt C 2, S. 240 berichtet (vgl. auch ^{54, 73, 161, 181, 196-198, 220}),

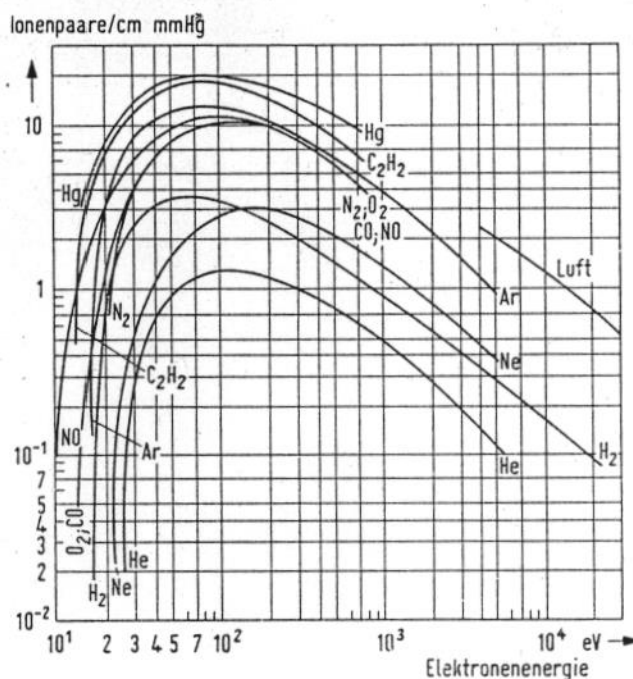
Die Ionisierungswahrscheinlichkeit ist von der Energie der stoßenden Elektronen abhängig, wie in Abb. B 13 an einigen Beispielen gezeigt ist. Die Ionisierung beginnt für jede Ionenart bei einer diskreten Energie ^{84, 86, 165}). Diese Energie nennt man die Auftrittsenergie für das betreffende Ion. Mit weiter steigender Elektronenenergie nimmt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß durch Elektronenstoß ein Ion entsteht, zunächst zu, um bei Energiewerten von 70 bis 100 eV ein Maximum zu erreichen. Bei noch höheren Stoßenergien wird die Wechselwirkungszeit der Stoßpartner so klein, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit wieder abnimmt.

Der eigentliche Mechanismus der Stoßionisation mit Anregung und nachfolgender Dissoziation des Atoms in Ion und Elektron (evtl. unter zusätzlicher Abstrahlung eines Photons), ist noch wenig geklärt, so daß es bis heute keinem theoretischen Ansatz für den Zusammenhang zwischen Ionisierungswahrscheinlichkeit und Stoßenergie gelungen ist, über einen größeren Energiebereich hinweg eine quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment herbeizuführen.

Im Gegensatz dazu ist es bei einigen zweiatomigen Molekülen AB, die bei genügender Stoßenergie nicht nur ionisiert werden sondern auch dissoziieren, gelungen, das Zerfallsschema

zu verstehen

Abb. B 13: Erzeugung von Ionen durch Elektronenstoß in Abhängigkeit von der Elektronenenergie. (Vgl. auch Abb. C 3, S. 241)



196-198, 220) und die Häufigkeit des Auftretens der einzelnen Bruchstücke quantitativ mittels statistischer Überlegungen zu berechnen.

Neben Ionen aus einfachen Zerfallsreaktionen beobachtet man im Massenspektrum mehratomiger Moleküle häufig Bruchstückionen, die durch intramolekulare Umlagerungen einzelner Atome im angeregten Molekülion vor dem weiteren Zerfall des Ions entstanden sind⁵⁴⁾.

Eine weitere mögliche Reaktion ist die Wechselwirkung eines angeregten Molekülions mit einem neutralen, eventuell jedoch angeregten Molekül, vor dem Zerfall des Molekülions (Ion-Molekül-Reaktion)^{73, 181)}. (Vgl. auch Abschn. E 5, S. 683)

Die Bildung negativer Ionen^{112, 161)} unter Elektronenbeschuss erfolgt entweder bei kleinen Elektronenenergien (0,1-1 eV) durch Resonanzeinfang eines Elektrons durch ein Atom oder Molekül mit großer Elektronenaffinität innerhalb eines engen Energieintervalls oder aber bei höherer Elektronenenergie durch Zerfall eines angeregten Molekülions. Wenn die Energie des stoßenden Elektrons im Falle der Bildung eines negativen Bruchstückions durch Zerfall eines negativen Molekülions größer ist als die Energie, die zur Ionisation und Dissoziation des Moleküls gebraucht wird, dann kann diese Überschussenergie nicht wie im Fall der Bildung positiver Ionen an ein oder mehrere freie Elektronen abgegeben werden. Bei negativen Ionen, die so entstanden sind, beobachtet man deshalb eine vergleichsweise große kinetische Anfangsenergie. (Vgl. Abschn. C 2, S. 245 und Abschn. D 5.1, S. 558)

Bei gegebener kinetischer Energie des stoßenden Elektrons wird nach den Vorstellungen der statistischen Theorie ein molekülspezifischer, im Vergleich zur Gesamtenergie meist kleiner Bruchteil der Elektronenenergie auf die einzelnen Bindungen des gestoßenen Moleküls übertragen. Übersteigt diese Energie die Dissoziationsenergie der Bindung, so besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß die Bindung aufbricht. Sind die einzelnen Schwingungszustände eines Moleküls schon vor dem Elektronenstoß angeregt, so ist bei gleicher Elektronenenergie eine stärkere Bruchstückionenbildung zu erwarten, weil die Ionisierungswahrscheinlichkeit mit der einer Bindung zugeführten Überschussenergie zunimmt^{74, 175, 215)}. Dementsprechend ist die Bildung von Bruchstücken von Molekülen temperaturabhängig, da jede Temperaturänderung eine Änderung der Schwingungszustände der Moleküle des Gases

zur Folge hat. Diese Tatsache muß besonders bei der Analyse thermisch instabiler Moleküle berücksichtigt werden und hat demgemäß einen erheblichen Einfluß auf die Konstruktion der Probenzuführungssysteme und auf die Betriebsweise der Ionenquelle.

4. B 1.3.3 Dynamische Trennsysteme

Unter dem Begriff *Bahnstabilitäts-Spektrometer* werden alle die Analysatorsysteme zusammengefaßt, bei denen nur Ionen einer bestimmten Masse auf stabilen Bahnen die Felder durchlaufen können, während alle übrigen, die gewissen Stabilitätsbedingungen nicht genügen, aussortiert werden und den Ionenkollektor nicht erreichen.

Als wichtigster Vertreter dieser Klasse gilt das Quadrupol-Massenfilter, ein m/e-Bahnstabilitätsmassenspektrometer^{37, 99, 184 -186 189, 240, 241}. Es benötigt kein Magnetfeld. Die Massentrennung erfolgt in einem Quadrupolsystem durch Überlagerung eines elektrostatischen Gleichfeldes mit einem Hochfrequenzfeld. Im idealen Massenfilter wird das elektrische Trennfeld nach Abb. B 60 durch vier Elektroden mit hyperbelförmigem Querschnitt erzeugt^{a)}. Jeweils zwei einander gegenüberliegende Elektroden sind miteinander verbunden.

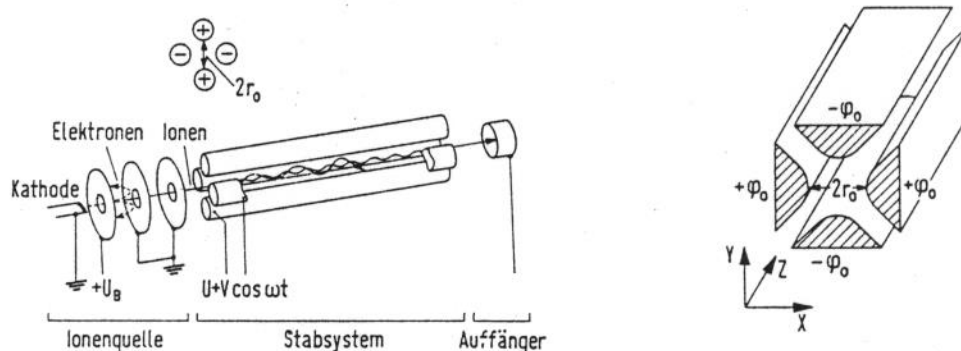


Abb. B 60: Das Massenfilter (Schema).

An die beiden Elektrodenpaare wird eine aus einer Gleichspannung U und einer HF-Spannung V zusammengesetzte Spannung $\phi = (U + V \cos \omega t)$ gelegt.

Ionen der Masse m , die in Längsrichtung in das Elektroden-system eingeschossen werden, bewegen sich unter dem Einfluß des HF-Feldes auf Wellenbahnen durch das System. Mit den Abkürzungen

$$\omega t = 2\xi; \quad a = \frac{8eU}{mr_0^2 \omega^2}; \quad q = \frac{4eV}{mr_0^2 \omega^2}$$

werden die Bahngleichungen der Ionen in x - und y -Richtung durch Mathieu'sche Differentialgleichungen beschrieben:

$$x'' + (a + 2q \cos 2\xi) \cdot x = 0,$$

$$y'' - (a + 2q \cos 2\xi) \cdot y = 0.$$

In z -Richtung bewegen sich die Ionen mit ihrer ursprünglichen Geschwindigkeit.

^{a)} Mit dünnen gespannten Drähten ließen sich zwar hyperbelförmige Feldelektroden darstellen, in der Praxis wird aber ausschließlich mit exakt rundgeschliffenen Stäben gearbeitet.

Nur für bestimmte Werte der Größen a und q gelangen die Ionen durch das ganze Stabsystem hindurch, ohne sich vorher quer zu ihrer Einschußrichtung so weit aufzuschaukeln, daß sie auf eine der vier Elektroden auftreffen und für den Nachweis verloren gehen.

Die für die stabilen (d. h. durch das Stabsystem hindurchführenden) Bahnen maßgebenden Werte a und q sind im sogenannten Stabilitätsdiagramm (Abb. B 61) zusammengefaßt. Jedem stabil durch das Elektrodensystem hindurchfliegenden Ion entspricht ein Punkt (a, q) innerhalb der dreieckigen Fläche. Alle Ionen gleicher Masse m haben denselben „Arbeitspunkt“ (a_m, q_m) . Die Arbeitspunkte von Ionen verschiedener Masse liegen auf einer Geraden, da das Verhältnis $a/q = 2 U/V$ nicht von der Masse abhängt.

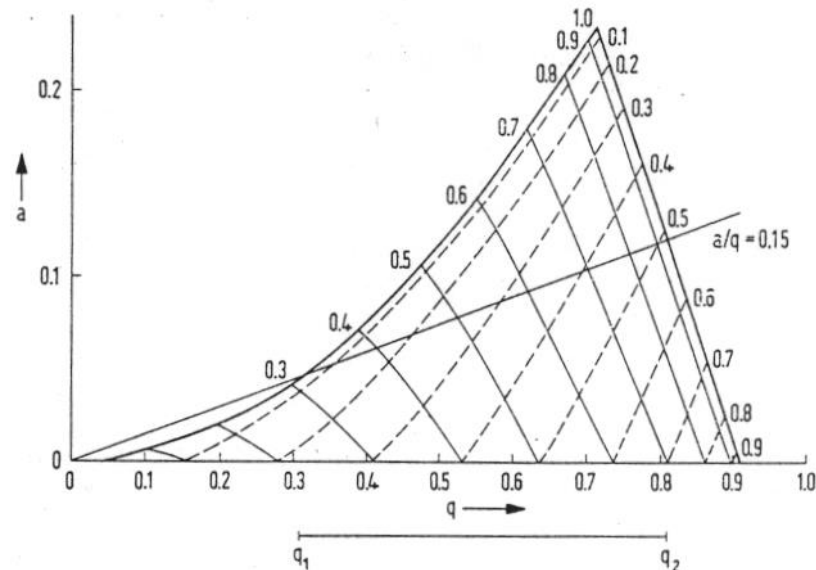


Abb. B 61: Stabilitätsdiagramm des Massenfilters.

So werden also z. B. alle Ionen, deren Masse m im Bereich

$$m_1 = \frac{4eV}{r_o^2 \omega^2 q_1} > m > m_2 = \frac{4eV}{r_o^2 \omega^2 q_2}$$

liegen, durch das Stabsystem gelangen.

Durch Vergrößerung des Verhältnisses $a/q = 2 U/V$ (vgl. Abb. B 61) läßt sich der Massenbereich so weit einengen, daß schließlich nur noch Ionen einer Masse stabile Bahnen durchlaufen. Das Auflösungsvermögen kann also auf einfache Weise variiert werden. Durch Variation der Frequenz oder durch Variation der Hochfrequenzspannung V erhält man das Massenspektrum. Um das Verhältnis a/q und damit den ausgefilterten Massenbereich konstant zu halten, muß dabei allerdings die Gleichspannung U proportional mitverändert werden.

Aus der Theorie des Massenfilters^{185, 189)} folgt, daß die Transmission, d. h. das Verhältnis von Auffängerionenstrom zu eingeschossenem Ionenstrom, bei kleinem Auflösungsvermögen nahezu 100% ist. Bei größerem Auflösungsvermögen (etwa Auflösungsvermögen über 10 bei einer Elektrodenlänge von ca. 20 cm) ist die Transmission, und damit die Empfindlichkeit des Massenfilters umgekehrt proportional zum Auflösungsvermögen. Die Trennwirkung des Quadrupolsystems ist von der Energie der eintretenden Ionen unabhängig, wenn die Geschwindigkeit der Ionen nicht so groß ist, daß die Ionen während des Fluges durch das System nicht genügend Zeit haben, sich 'zu instabilen Bahnen aufzuschaukeln. Aus diesem Grunde

können mit einem Massenfilter auch Ionenquellen verwendet werden, deren Ionen eine vergleichsweise breite Energieverteilung haben, also z. B. Entladungsladenquellen.

Von den übrigen Bahnstabilitäts-Massenspektrometern ist ein Phasenstabilitäts-Spektrometer, das Farvitron, wohl das bekannteste. Wegen der komplizierten Theorie^{15, 221, 222)} wird für dieses Gerät in Abschnitt B 2.3, S. 139, lediglich das Funktionsschema erläutert. Ebenso wird auch für andere hier nicht erwähnte dynamische Massenspektrometer auf den Abschnitt B 2.3 verwiesen.

5. B 1.4 Ionennachweis

6. B 1.4.1 Übersicht

Die aus dem Trennsystem eines Massenspektrometers austretenden Ionen ergeben im allgemeinen Ionenströme von weniger als 10^{-8} Ampère. Zum genauen, reproduzierbaren und möglichst schnellen Nachweis solch kleiner Ionenströme braucht man besonders empfindliche Einrichtungen. Die wesentlichen davon sind:

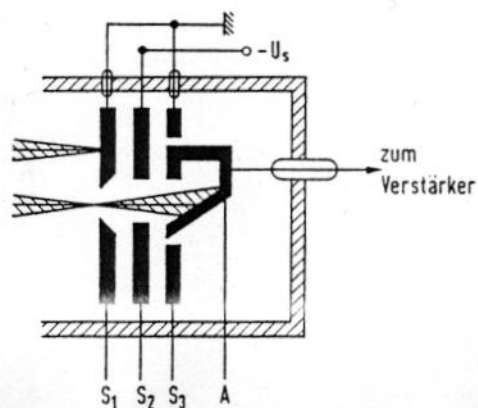
7. B 1.4.2 Faraday-Auffänger

Die in der Massenspektroskopie am weitesten verbreitete Methode zur Messung von Ionenströmen ist die mit dem Faraday-Auffänger. Als direkte Meßmethode für Ladungen bzw. Stromstärken von Ionenbündeln wird sie von anderen an Genauigkeit kaum übertroffen, da die Neutralisierung der Ladungen unabhängig von Masse und Energie der Ionen ist.

8. B 1.4.2.1 Auffänger-Einrichtungen

Abb. B 62 zeigt das Schema eines Einzelauffängers, der hinter dem Austrittsspalt S_1 des Trennsystems angeordnet ist. S_3 ist ein Schutzring, um eine gleichmäßige Feldverteilung zu erzeugen. Der eigentliche Auffänger A hat einen schrägen Boden, damit Ionen, die beim Aufprall reflektiert werden, nicht aus dem Auffänger entweichen können. An die Blende S_2 wird eine negative Spannung gelegt, um die beim Ionenaufprall ausgelösten Elektronen im Auffänger zurückzuhalten. Aus dem Auffänger austretende negative Ladungen addieren sich sonst zu den in den Auffänger zur Neutralisation der positiven Ionenladung fließenden negativen Ladungen und täuschen deshalb einen zu großen Ionenstrom vor.

Abb. B 62:
Schematische Darstellung eines Einzelauffängers
mit Faraday-Käfig.



9. B 3.1.7 Auflösungsvermögen

Für jedes Ionentrennsystem kann man aus den geometrischen Daten das theoretische Auflösungsvermögen R_T berechnen (vgl. Abschn. B 1.323, S. 87). In der Praxis interessiert jedoch primär nicht das mit einem Gerät auf Grund seiner Geometrie erreichbare, sondern das bei einer bestimmten Messung mit einer bestimmten Kombination von Funktionselementen tatsächlich erreichte Auflösungsvermögen R , weil die Geräteeigenschaft „Auflösungsvermögen“ nicht nur von den geometrischen Daten des Trennsystems abhängt, sondern auch von den übrigen im Spektrometer verwendeten Funktionselementen, also beispielsweise von so verschiedenen Faktoren wie Vakuum im Trennsystem (Kleinwinkelstreuung am Restgas), Stromdichte der Ionenbündel (Raumladungsverbreiterung), Energiestreuung der Ionen, Konstanz der elektronischen Versorgungsgeräte (z. B. bei photographischer Registrierung), Bandbreite des Registriersystems (bei Schnellregistrierung), Körnigkeit der Photoplate.

Man muß also zunächst das (praktische) Auflösungsvermögen R unabhängig von den Daten der Ionenoptik definieren und dann auch die Möglichkeit haben, dieses Auflösungsvermögen aus dem Registrierdiagramm oder aus der photographischen Aufnahme zu bestimmen. Das Auflösungsvermögen ist definiert als

$$R = \frac{m}{\Delta m_{\min}}$$

Dabei ist m die Massenzahl, bei der R gemessen wird. Δm_{\min} ist derjenige kleinste Massenabstand, bei dem zwei benachbarte Massenlinien gleicher Intensität „noch als getrennt erscheinen“.

Man erkennt aus dieser Formulierung, daß die Angabe einer bestimmten Zahl für das Auflösungsvermögen eine Ermessenssache sein kann, je nachdem, was „als getrennt“ betrachtet wird. Es ist jedoch möglich, die Angabe des Auflösungsvermögens dem Meßproblem so weit anzupassen, daß aus der angegebenen Zahl eine konkrete Abschätzung über die Qualität der zu erwartenden Meßergebnisse entnommen werden kann.

1. Die % - Anteil - Definition (Abb. B 103a).

Bei der Bestimmung der Ionenhäufigkeit aus der Höhe einer Spitze entsteht wegen ungenügenden Auflösungsvermögens ein Meßfehler, wenn Ionen eines benachbarten Ionenbündels zusammen mit Ionen des gerade gemessenen Bündels in den Austrittsspalt fallen. Bei der Angabe des Auflösungsvermögens nach der % - Anteil - Definition geht man deshalb davon aus, zwei Ionenbündel der Masse m und $m + \Delta m_x$ als getrennt zu erachten, wenn der gegenseitige Anteil der Signalhöhe einen vorgeschriebenen Prozentsatz ($x\%$) der

Maximalhöhe nicht überschreitet: $R_x = \frac{m}{\Delta m_x}$ ($x\%$ - Anteil).

2. Die % - Tal - Definition (Abb. B 103b).

Bei der Bestimmung der Ionenmasse aus Spitzen- oder Linienabständen muß aus dem Linienprofil die Mitte einer Linie ermittelt werden. Aus diesem Grund darf das Linienprofil nicht von benachbarten Linien verformt sein. Bei der Angabe des Auflösungsvermögens nach der % - Tal - Definition geht man deshalb davon aus, zwei Ionenbündel der Masse m und $m + \Delta m_y$ als getrennt zu erachten, wenn die Höhe des Tals zwischen zwei gleichhohen Signalen (Spitzen, Linienintensitäten) $y\%$ der Signalhöhe nicht überschreitet:

$$R_y = \frac{m}{\Delta m_y} \quad (y\% - \text{Tal})$$

3. Die % - Linienbreite - Definition (Abb. B 103c).

Für den Vergleich verschiedener Geräte scheint es zweckmäßig, das Auflösungsvermögen unabhängig von anwendungstechnischen Gesichtspunkten zu definieren. Die Breite der Linien im Spektrum (ausgedrückt in Masseneinheiten) als die eigentlich maßgebende Größe für die Charakterisierung des Trennvermögens bietet sich dazu an. Das Auflösungsvermögen nach der %-Linienbreite-Definition bei der Masse m ist demnach durch die Linienbreite Δm_z , gegeben, wenn sie in einer Höhe von $z\%$ der Signalhöhe gemessen wird.

$$R_z = \frac{m}{\Delta m_z} \quad (z\% - \text{Linienbreite})$$

Diese drei Definitionen stehen untereinander in folgender Beziehung (vorausgesetzt, daß die Signale gleich hoch sind):

$$R_y = R_z \quad \text{für } z = \frac{y}{2}$$

$$R_x = 2R_z \quad \text{für } z = x$$

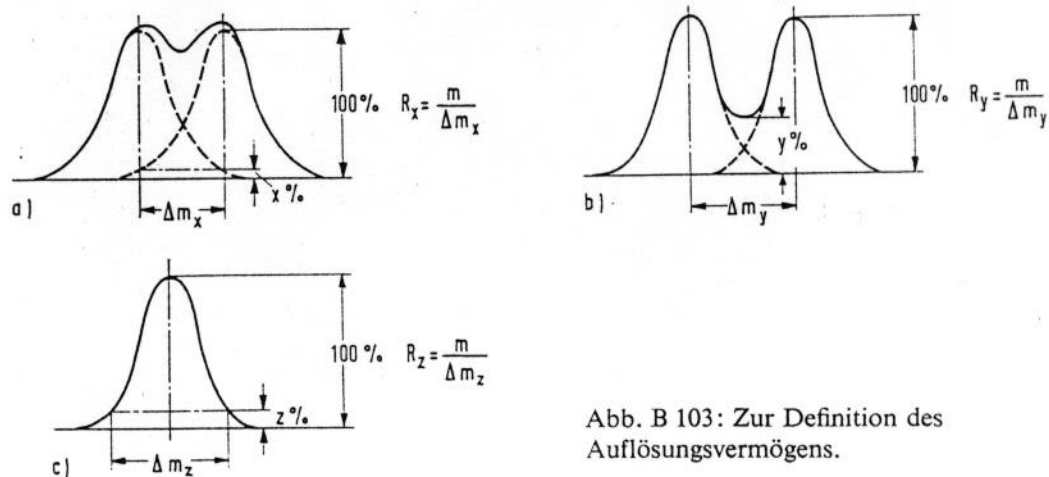


Abb. B 103: Zur Definition des Auflösungsvermögens.

Die Messung des Auflösungsvermögens sei an Hand von Abb. B 104-106 erklärt.

Abb. B 104a zeigt schematisch den Austrittsschlitz S_A eines Massenspektrometers zusammen mit zwei Ionenbündeln. In Abb. B 104b ist die Stromdichte j der beiden Bündel und in Abb. B 104c das Registrierdiagramm gezeichnet, das man erhält, wenn man die Bündel nacheinander über den Spalt bewegt. Die registrierten Spitzen haben schräge Flanken und ein Plateau, das entsteht, weil in diesem Beispiel die Bildbreite b kleiner ist als die Austrittsspaltbreite S_A .

Der Mittenabstand D der Spitzen auf dem Registrierstreifen ist bei konstantem Massendurchlauf und gleichmäßigem Papiervorschub dem Abstand d der Ionenbündel proportional, ebenso ist die auf dem Registrierstreifen erscheinende Spitzenbreite B proportional der Summe von Austrittsspaltbreite S_A und Bündelbreite b . Das Verhältnis D/B , das den Spitzenabstand in

Einheiten der Spitzenbreite mißt, ist deshalb gleich dem Verhältnis $\frac{d}{b + s_A}$. Diese Beziehung

bleibt auch erhalten, wenn man die Spitzenbreite B_x nicht am Spitzenfuß, sondern bei $x\%$ seiner Gesamthöhe mißt (Abb. B 104 c).

$$\frac{D}{B_x} = \frac{d}{b_x + s_A}$$

(2)

b_x ist die entsprechende Bündelbreite.

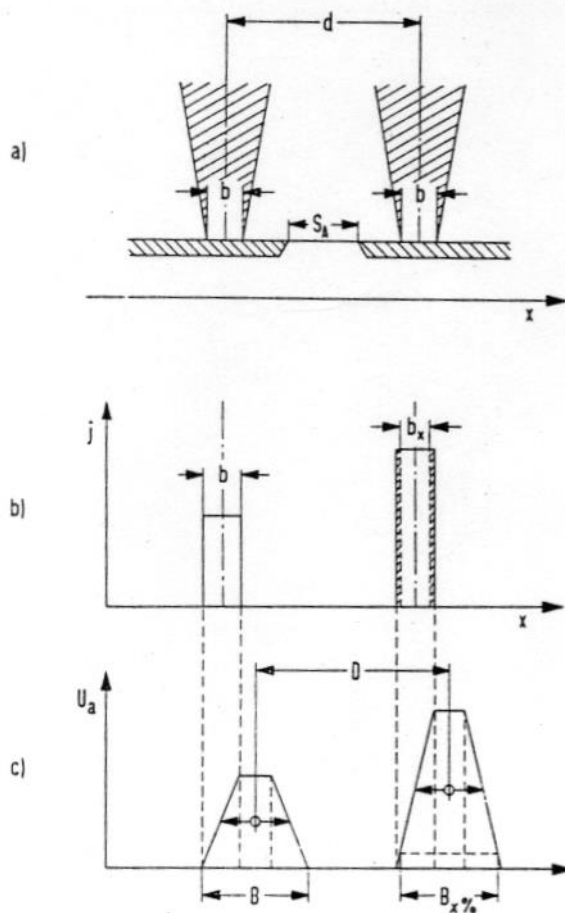


Abb. B 104: Bündelbreite und Spitzenbreite.

Ein Meßfehler bei der Messung einer Spitze kommt nach Abb. B 105 zustande, wenn Ionen eines benachbarten Bündels zusammen mit Ionen des gerade in den Austrittsspalt fallenden Bündels gemessen werden. Mißt man die dem Ionenstrom proportionale Höhe der registrierten Spitze genau in deren Mitte und läßt man zu, daß das benachbarte Bündel mit $x\%$ seiner Gesamtintensität zur Messung beiträgt, so darf der kleinste Abstand d_{\min} zweier Bündel, dem ein bestimmter Massenunterschied Δm_{\min} entspricht, gleich der Summe $\frac{S_A}{2} + \frac{b_x}{2}$ sein, also für $x\%$ -Anteil: $S_A + b_x = 2 d_{\min}$, bzw. unter Zuhilfenahme der Gleichung (2)

$$\frac{d}{d_{\min}} = \frac{2D}{B_x} \quad (3)$$

Analoge Überlegungen gelten für die quantitative Ermittlung der Ionenhäufigkeit aus einer geschwärzten Linie auf einer Photoplate. Für die Austrittsschlitzbreite S_A ist dann die Weite des Photometerspaltes zu nehmen, die mit dem Photometer registrierte Spitzenhöhe ist dem Lichtstrom proportional, die Bündelbreite b_x ist die Linienbreite auf der Photoplate.

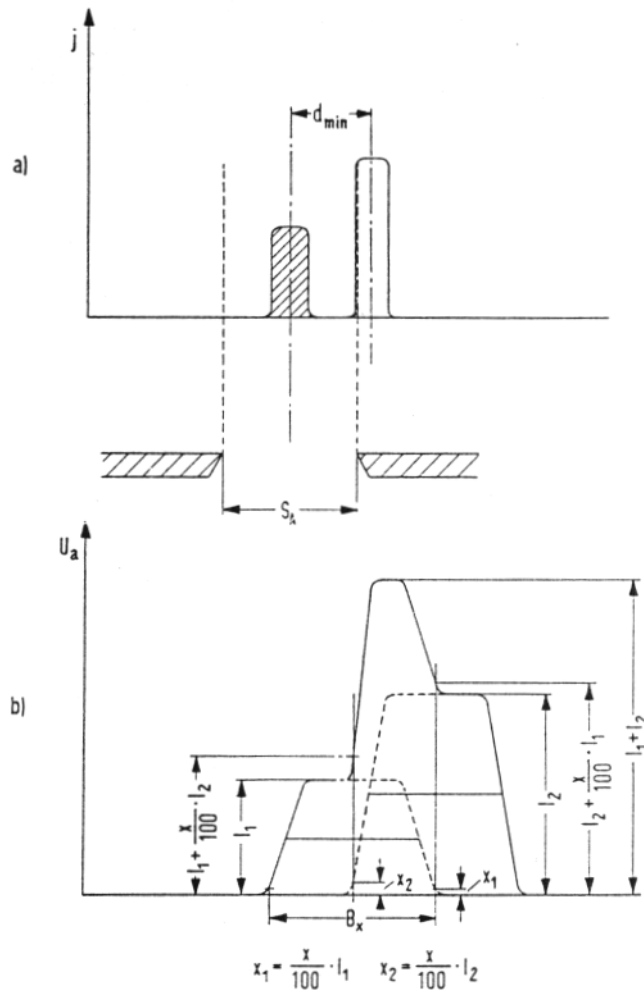


Abb. B 105: Die %-Anteil-Definition des Auflösungsvermögens.

Ein Tal zwischen zwei Spitzen kommt nach Abb. B 106 zustande, wenn bei Messung zweier eng benachbarter Ionenbündel das eine Bündel schon in den Austrittsschlitz eintritt, bevor das andere ganz aus dem Schlitz entfernt ist. Mißt man die Bündelbreite b_x bei x % der Maximalintensität der Bündel, so erscheint ein Tal der Höhe $2x$ % zwischen den registrierten Spitzen, wenn der minimale Bündelabstand d_{\min} , dem eine Massendifferenz Δm_{\min} entspricht, gleich der Summe $s_A + 2 \cdot \frac{b_x}{2}$ ist, also für $2x$ % - Tal: $s_A + b_x = d_{\min}$, bzw. unter Zuhilfenahme der Gleichung (2):

$$\frac{d}{d_{\min}} = \frac{D}{B_x} \quad (4)$$

Auch hier gelten analoge Überlegungen für photographisch registrierte Spektren. Bei vollautomatischer Photoplatteauswertung stimmt man die erlaubte Höhe des Tales am besten auf die Linien erfassungseigenschaften des Plattenauswertegerätes ab.

Für die Bestimmung des Auflösungsvermögens aus einem registrierten Spektrum wählt man zweckmäßig zwei Spitzen aus, die im Spektrum frei stehen. Nur dann läßt sich die Spitzenbreite B_x richtig, das heißt ungestört von einer eng benachbarten Spitze, messen. Haben die diesen Spitzen entsprechenden Ionenbündel die *bekannte* Massendifferenz Δm und den Bündelabstand d , so läßt sich wegen der Proportionalität zwischen d und Δm die minimale Massendifferenz Δm_{\min} berechnen.

$$\Delta m_{\min} = \frac{d_{\min}}{d} \Delta m$$

Dies ergibt dann zusammen mit der Definitionsgleichung (1) für das Auflösungsvermögen

$$R = \frac{d}{d_{\min}} \cdot \frac{m}{\Delta m}$$

Ersetzt man in dieser Gleichung den Ausdruck $\frac{d}{d_{\min}}$ durch die den einzelnen Definitionen

angepaßten Werte (Gleichung (3) bzw. (4)), dann erhält man zwei Formeln, mit deren Hilfe man das praktische Auflösungsvermögen aus zwei in einem Spektrum registrierten Spitzen der bekannten Massen m und $m + \Delta m$ ermitteln kann. Die Spitzen haben dabei die Breite B_x und den Abstand D .

$$R_x = 2 \cdot \frac{m}{\Delta m} \cdot \frac{D}{B_x} \quad (\text{x \% - Beitrag})$$

$$R_y = \frac{m}{\Delta m} \cdot \frac{D}{B_x} \quad (2x \% - \text{Tal})$$

Da für die Herleitung dieser Beziehungen nur die immer vorhandene Proportionalität zwischen Massendifferenz und Bündelabstand benutzt wurde, kann auf diese Weise das Auflösungsvermögen jedes beliebigen Massenspektrometers bestimmt werden. Bei Flugzeit- und HF-Geräten ist anstelle des räumlichen der zeitliche Spitzenabstand einzusetzen. Außerdem ist zu beachten, daß das Auflösungsvermögen mancher Spektrometer massenabhängig ist. In solchen Fällen muß zur Meßvorschrift, die bei der Messung des Auflösungsvermögens benutzt wurde, noch zusätzlich die Massenzahl m angegeben werden, bei der das Auflösungsvermögen gemessen wurde.

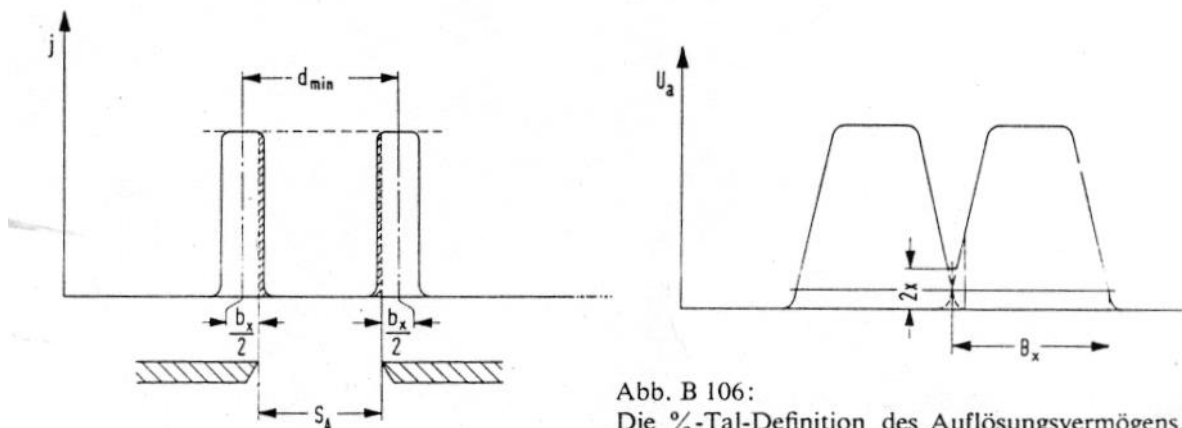


Abb. B 106:
Die %-Tal-Definition des Auflösungsvermögens.

10. Qualitative Analyse gasförmiger und leicht verdampfbarer Verbindungen

11. H. Kienitz

Das Massenspektrum stellt eine zweidimensionale Information dar, die analytisch sowohl für qualitative Erkenntnisse wie auch für quantitative Bestimmungen herangezogen werden kann. Die Anzahl der Spitzen und ihre Verteilung nach Massenzahlen gibt zusammen mit ihren unterschiedlichen Höhen die Möglichkeit des qualitativen Erkennens von Substanzen, die der Anzahl der ionisierten Moleküle proportionale Höhe aller Spitzen die Möglichkeit ihrer quantitativen Bestimmung.

Das Massenspektrum ist keine eindeutig spezifische Eigenschaft eines Stoffes wie etwa ein Absorptionsspektrum. Als „Emissionsspektrum“ ist ein Massenspektrum stark von den Anregungsbedingungen, in geringerem Maße auch von der Geometrie der Ionenquelle bei gleicher Art der Ionisierung abhängig. Durch Elektronenstoß, elektrische Felder (Feldemission) oder durch Photonen kann die Ionisation homöopolarer und schwach heteropolarer Verbindungen, die speziell in diesem Abschnitt betrachtet werden sollen, vonstatten gehen. Im Falle der Ionisation durch Elektronenstoß wird die Ionisierung und die Dissoziation von Molekülen in Bruchstücke einschließlich intramolekularer Umwandlungen im wesentlichen durch die Energie der Elektronen bestimmt. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß Stoffe, die nur energetisch relativ gleichwertige Bindungen enthalten, wenig Tendenz zeigen, bei ihrem Zerfall im Massenspektrometer bestimmte Wege für die Spaltung zu bevorzugen. Ihre Spektren sind meist durch zahlreiche, wenig charakteristische Spitzen gekennzeichnet. Die Interpretation solcher Spektren ist dementsprechend schwierig und erfordert eine Menge an Vergleichsmaterial. Verbindungen dagegen, die durch die Anwesenheit von Heteroatomen oder aromatischen Ringen energetisch sehr verschiedene Bindungen besitzen, zerbrechen im Massenspektrometer oft nur zu wenigen, dafür aber um so charakteristischeren Spaltstücken, so daß die Interpretation dieser Spektren oft überraschend einfach ist.

In der Elektronenstoß-Ionenquelle bestimmt die Energie der Elektronen Zahl und Art der gebildeten positiven Bruchstück-Ionen^{a)}. Bei niedriger Energie werden weniger Bruchstücke im Massenspektrum auftreten, bei höher werdender Energie hingegen für ein gegebenes Molekül mehr und mehr alle überhaupt möglichen Bruchstückionen. Schematisch zeigt Abb. C 3 abhängig von der Ionisierungsspannung die Anzahl einiger der bei der Ionisation gebildeten Ionenarten und die Gesamtzahl aller Ionen.

Die Ionisierung von Molekülen setzt bei einer Mindestenergie der stoßenden Elektronen ein, sie wird als Auftritts- oder Appearancepotential bezeichnet und ist die Energie, die notwendig ist, ein Elektron aus dem höchsten Molekül-Orbital zu entfernen, so daß Molekülionen entstehen. Die Auftritts-Potentiale sind abhängig von der Art der Moleküle, sie liegen im allgemeinen zwischen 15 und 25 eV. Für eine größere Auswahl von Substanzen sind sie in Tabelle F 6, Seite 842 zusammengestellt. Die Abhängigkeit der Ionenausbeute von Elektronenenergien im Bereich des Auftrittpotentials zeigt Abb. C 4. Wegen Einzelheiten über diese Funktion, wie auch über die Bestimmung der Auftrittpotentiale muß auf die spezielle Literatur verwiesen werden^{b)}.

a) Vgl. 92. 276. 560) sowie Hauptabschnitt D, S. 421 ff.

b) 88, 141. 482, 550, 658)

Abb. C 3:
Ionenausbeute als Funktion
der Elektronenenergie für
Acetylen ⁷⁷⁸.

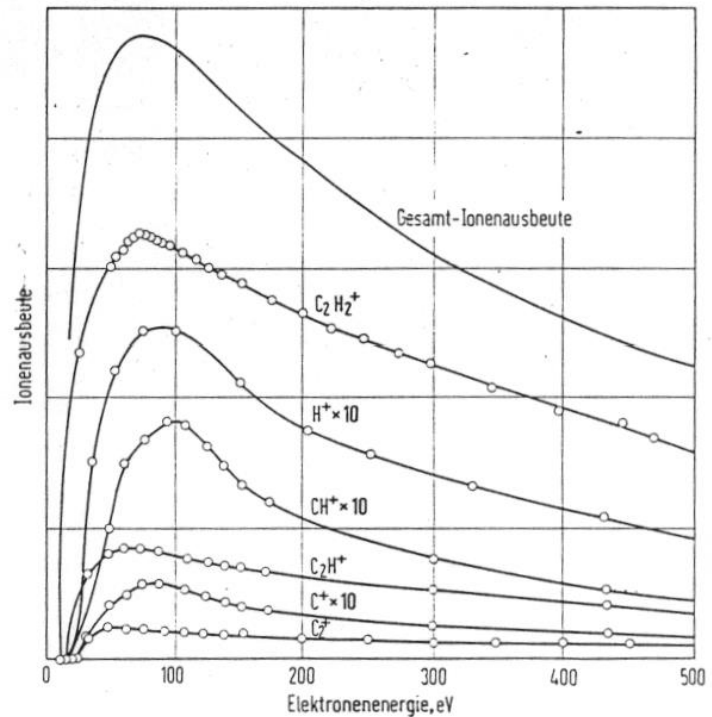
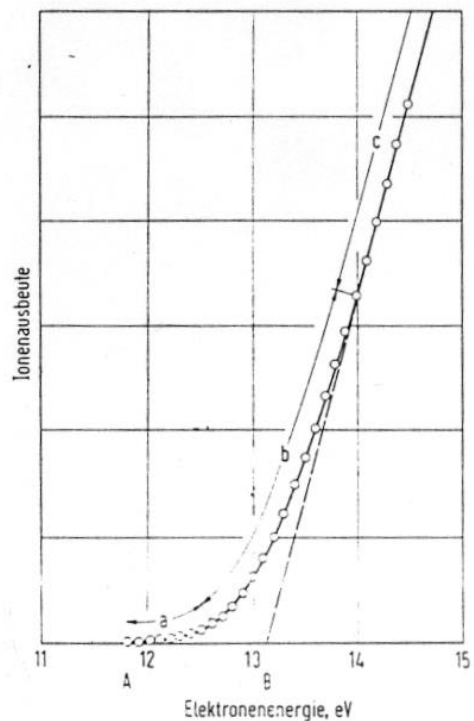


Abb. C 4:
Ionenausbeute als Funktion der Elektronenenergie
im Bereich des Auftrittspotentials für Argon
a exponentieller, c linearer Bereich, b Zwischen-
bereich. A Auftrittspotential, B Extrapolation des
linearen Bereiches.



Die Ionenausbeute als Funktion der Elektronenenergie steigt für die meisten Substanzen zwischen dem Auftrittspotential und etwa 30 Elektronen-Volt steil an, um dann in ein verhältnismäßig flaches Maximum zwischen 40 und 90 eV überzugehen und anschließend bei Elektronenenergien über 100 eV wieder langsam abzufallen. Der Bereich zwischen 40 und 90 eV ist durch optimale Ionenausbeute bei einer verhältnismäßig geringen Abhängigkeit von der Elektronenenergie gekennzeichnet. Aus diesem Grund wählt man für die praktische Arbeit üblicherweise als Elektronenstoß-Energie ein Ionisierungspotential von 70 eV.

Außer durch Elektronenstoß können Moleküle auch durch sehr starke elektrische Felder (Feldemission)^{c)} oder durch Photonen^{d)} ionisiert werden. Man erhält ebenfalls Massenspektren, die für diese Anregungsbedingungen typisch und bedeutend linienärmer als die Elektronenstoß-Spektren sind^{e)} (vgl. auch S. 31). Abb. C 5 zeigt den Vergleich von Elektronenstoß-, Feldemissions- und Photoionisations-Massenspektren von Diäthyläther.

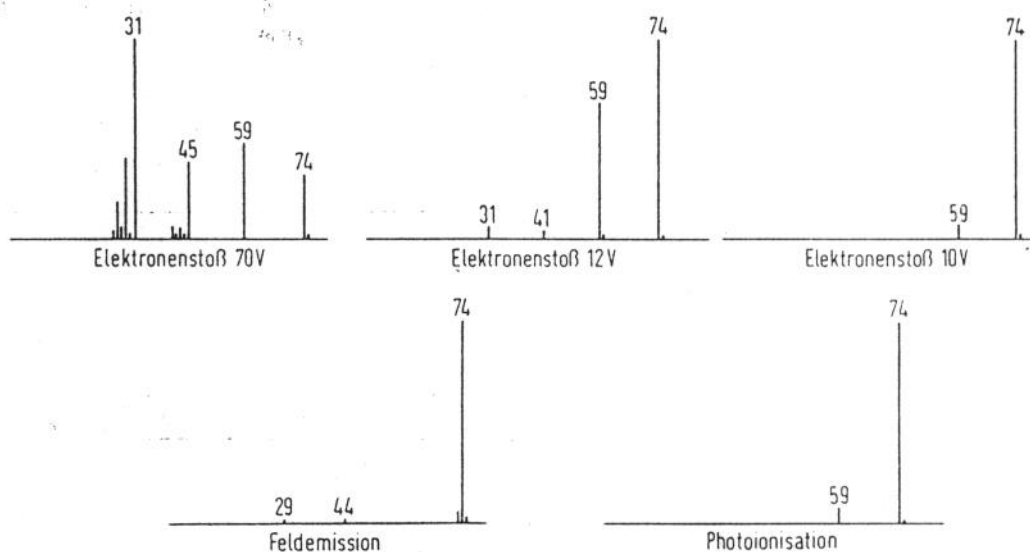
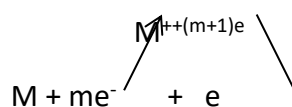
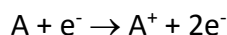


Abb. C 5:
Elektronenstoß-, Feldemissions- und Photoionisations-Massenspektren von Diäthyläther (nach R. M. Elliott²⁶⁷⁾ und H. D. Beckey⁵⁹⁾).

Nach folgenden Bildungsmechanismen entstehen positive Ionen bei der Elektronenstoß-Ionisation und der Photoionisation (vgl. Abb. C 6)

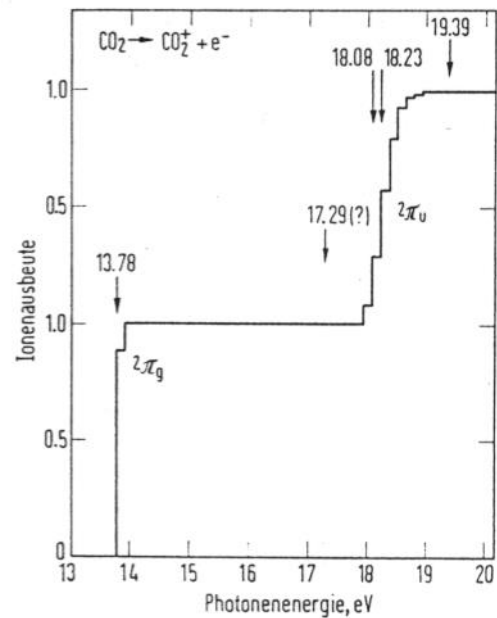


c) 61, 62, 63, 68, 141, 267, 328, 476). Massenspektren organischer Moleküle durch Feldemission: Gesättigte Kohlenwasserstoffe⁸²¹⁾; n-Paraffine C1-C9⁶¹⁾; n-Paraffine bis C₁₆, i-Paraffine⁶⁶⁾; Olefine⁶⁷⁾; Amine⁶⁹⁾; Monochloralkane⁸²¹⁾.

d) 88, 122, 141 195, 267, 314, 355, 393, 476, 482, 693 706); über Unterschiede der Meßergebnisse von Ionisierungspotentialen durch Elektronenstoß oder durch Photonen Vgl. ⁵³⁾; Photoionisation von Wasserstoff-, Deuterium- und Stickstoffmolekülen ³⁰⁶⁾, von Ammoniak, Wasser und Äthylen ¹¹¹⁾, von Chlorwasserstoff und Chlormethan ²⁴⁰⁾, von niedrigen aliphatischen Alkoholen ¹⁸²⁾; Photoionisation anorganischer Elemente Vgl. ⁷⁸⁾.

e) Das Feldemissionsspektrum kann gegenüber dem Elektronenstoßspektrum dann von Vorteil sein, wenn bei diesem bei Zwei- oder Mehrkomponentengemischen Bruchstücke aufeinanderliegen und im Feldemissionsspektrum nur die Molekülspitzen auftreten. Beispiel: N₂⁺ und C₂H₄⁺ (beide Massenzahl 28) bzw. N₂⁺ und C₂H₆⁺ (Massenzahl 28 und 30).

Abb. C 6:
Ionenausbeute als Funktion der Photonen-
energie für Kohlendioxid. Gegenüber der
Ionisation durch Elektronenstoß erfolgt die
Ionisation durch Photonen sprunghaft.



Bei zweiatomigen Molekülen AB, bei denen sich bei der Ionisation das Molekülion AB^+ und bei genügender Stoßenergie durch Dissoziation die beiden Atomionen A^+ und B^+ nach dem Schema

bilden können, lassen sich die Anteile der einzelnen Ionen AB^+ , A^+ und B^+ mit Hilfe statistischer Überlegungen berechnen. Bei dreiatomigen Molekülen hingegen ist der Zerfallsmechanismus bereits recht kompliziert, so daß die Ansätze der statistischen Theorie meist versagen. Dies ist besonders der Fall, wenn die vielen möglichen Anregungszustände, in denen sich ein dreiatomiges Molekül befinden kann, nicht bekannt sind. Bei komplizierten mehratomigen Molekülen kann man die möglichen Zerfallswege eines angeregten positiven Molekülions nur auf Grund des Massenspektrums deuten, wie dies beispielsweise für den Zerfall des Propanions $C_3H_8^+$ in der folgenden Tabelle ⁶⁸⁰⁾ gezeigt ist. (Die Zahlen unter den Summenformeln der Bruchstückionen entsprechen den relativen Häufigkeiten der Ionen im Massenspektrum).

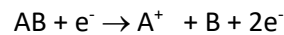
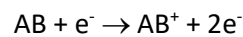
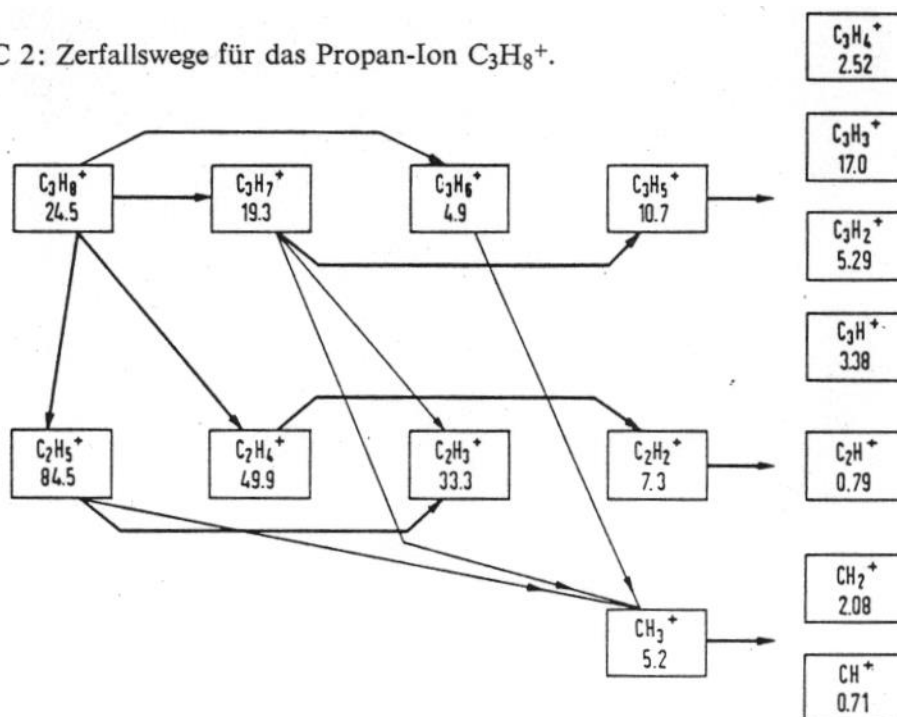
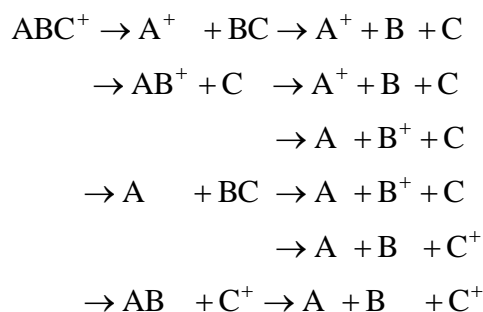


Tabelle C 2: Zerfallswege für das Propan-Ion $C_3H_8^+$.



Neben den einfachen Zerfallsreaktionen etwa für ein dreiatomiges Molekülion ABC^+



beobachtet man im Massenspektrum mehratomiger Moleküle häufig Bruchstückionen, die nicht allein durch einfachen Zerfall des Moleküls, sondern durch intramolekulare Umlagerungen einzelner Atome im angeregten Molekülion vor seinem weiteren Zerfall entstanden sein können:



Eine weitere mögliche Reaktion ist die Wechselwirkung eines Molekülions mit einem neutralen oder einem bereits angeregten Molekül. Bei einer solchen Ionen-Molekül-Reaktion ^{f)} (vgl. Abschnitt E 5, S. 683) können entsprechend dem Schema



Ionen entstehen, die schwerer als das Molekülion sind.

^{f)} Ionen-Molekül-Reaktionen bei Methan, Äthan und Propan vgl. ²⁾, bei Methanol und Äthanol vgl. ⁷³⁸⁾.

12. 3.1.4 Der Ionisierungsvorgang beim Elektronenstoß

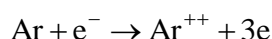
Die folgende Behandlung der Physik der Elektronenstoß-Ionisierung soll nicht nur ein qualitatives Verständnis der Zusammenhänge zwischen Ionisierungsprozeß und Massenspektrum vermitteln, sondern auch auf die Diskussion sehr wichtiger, in den Kap. 10 bis 12 behandelter Anwendungsgebiete der Massenspektrometrie vorbereiten.

13.3.1.4.1 Elektronenstoß-ionisierung von Atomen

Die Ionisierung eines Atoms entsprechend Gl. (3.1) setzt erst bei einer bestimmten Energie der stoßenden Elektronen ein. Da die Ionen erst bei dieser Energie im Massenspektrum »auftreten«, kann man sie treffend »Auftrittsenergie« nennen (engl. appearance potential). Die Auftrittsenergie ist bei der Ionisierung von Atomen mit der Ionisierungsenergie der Atome identisch.

Bei Erhöhung der Elektronenenergie steigt die Ionisierungswahrscheinlichkeit zunächst etwa linear mit der »Überschußenergie« der Elektronen an, erreicht zwischen 50 und 80 eV ein Maximum und fällt wieder langsam ab. Abb. 3.5 zeigt die Verhältnisse für Argon. Um eine möglichst hohe Ausbeute zu erhalten, betreibt man Elektronenstoß-Ionenquellen daher i. a. mit etwa 70 eV Elektronenenergie.

Wir betrachten den Ionisierungsvorgang im folgenden genauer am Beispiel des Argon. Die Ionisierungsenergie beträgt 15,77 eV. Von Energien ab 43,6 eV treten entsprechend der Gleichung



auch zweifach positiv geladene, ab 88,4 eV auch dreifach geladene Argonionen auf. Diese 2fach und 3fach geladenen Ionen verhalten sich im Massenanalysator wie einfach geladene Ionen mit der Hälfte bzw. einem Drittel ihrer wirklichen Masse (s. Gl. (1.2a)). Da das Argon drei Isotope mit den Massenzahlen 36, 38 und 40 besitzt, besteht das Massenspektrum von Argon bei einer Elektronenenergie von 100 eV aus drei Linien für Ar^+ bei den Massenzahlen 40, 38 und 36, aus drei Linien für Ar^{2+} bei 20, 19 und 18 und schließlich (allerdings mit relativ sehr kleinen Intensitäten) aus drei Linien für Ar^{3+} bei den »effektiven« Massenzahlen $13 \frac{1}{3}$, $12 \frac{2}{3}$ und 12. Die relativen Intensitätsverhältnisse sowohl bei den Ar^+ -, als auch bei den Ar^{2+} - und den Ar^{3+} -Ionen entsprechen genau den Verhältnissen der relativen Häufigkeiten dieser Isotope im Stoßraum (bei atmosphärischem Argon: $^{36}\text{Ar} : ^{38}\text{Ar} : ^{40}\text{Ar} = 0,337 : 0,063 : 99,60$), weil die differentielle Ionisierung für alle Isotope desselben Elementes gleich ist. Hierauf beruht die Anwendung des Massenspektrometers auf die Isotopenhäufigkeitsanalyse (Kap. 7). Größere Unterschiede in der differentiellen Ionisierung bestehen dagegen für Atome verschiedener Elemente, so daß die Intensitätsverhältnisse im Massenspektrum eines Gasgemisches nicht direkt die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Komponenten darstellen.

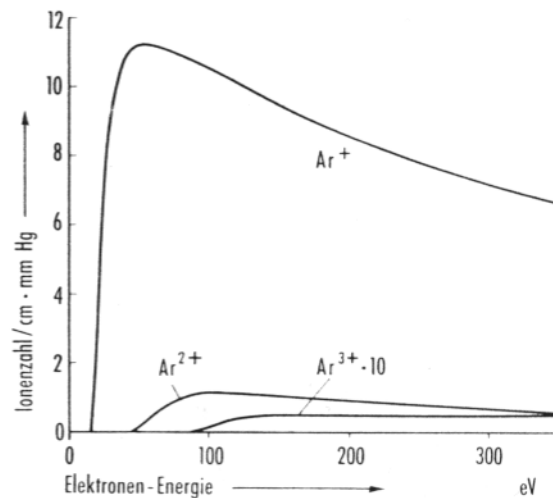
Obgleich ein stoßendes Elektron für die Bildung eines Argonions nur die Ionisierungsenergie von 15,77 eV aufbringen muß und somit bei der üblichen Elektronenenergie von 50 bis 100 eV ein beträchtlicher Energieüberschuß vorhanden ist, behält das Ion bei seiner Bildung praktisch die thermische Energie des gestoßenen Atoms. Der Impulssatz läßt nicht zu, daß ein nennenswerter Bruchteil der überschüssigen Energie des relativ sehr leichten Elektrons als Translationsenergie auf das Ion übergeht; die Überschußenergie teilt sich vielmehr den beiden freiwerdenden Elektronen mit oder wird für sehr kurze Zeit als Anregungsenergie im Ion gespeichert, um nach etwa 10^{-8} s - also noch im Stoßraum - in Form eines Lichtquants emittiert zu werden. Manchmal wird auch ein metastabiler Zustand angeregt, welcher die etwa 10^{-5} s dauernde Flugzeit durch das Spektrometer überlebt (s. Abschn. 12.15).

3.1.4.2 Ionisierung einfacher Moleküle

14. 3.1.4.2.1 Positive Ionen

Beim Elektronenbeschuß einfacher Moleküle kann außer der Ionisierung auch eine Dissoziation eintreten (Schema (3.2)). Neben dem Molekülion erscheinen im Massenspektrum daher auch Fragmentionen. Dies soll am Beispiel des Wasserstoffmoleküls H_2 , näher erläutert werden:

Abb. 3.5: Differentielle Ionisierung für Argon in Abhängigkeit von der Energie der stoßenden Elektronen.



Die empirischen Tatsachen sind folgende: Das einfach ionisierte Molekülion H_2^+ erscheint bei einer Elektronenenergie von etwa 15,4 eV. Erst ab ungefähr 18,1 eV treten auch H^+ -Ionen auf. Die Differenz dieser beiden Auftretensenergien von 2,7 eV ist demnach die für die Spaltung des Molekülions benötigte Energie, also die Dissoziations- oder auch Bindungsenergie des Wasserstoffmolekülions. Bei einer Elektronenenergie von 30 eV beträgt das Häufigkeitsverhältnis H^+/H_2^+ im Spektrum des H_2 etwa 0,013, das Molekülion herrscht also stark vor [6].

Da man aufgrund quantenmechanischer Berechnungen die im H_2 -Molekül wirkenden Kräfte sehr gut kennt, ist man in der Lage, die Beobachtungen quantitativ zu verstehen.

In Abb. 3.6 ist über der Abszisse eine glockenförmige Funktion dargestellt, welche die Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(d)$ der Atomkernabstände in einer großen Zahl von H_2 -Molekülen darstellt. Der Abstand der beiden Atomkerne in einem Molekül ist nicht konstant, sondern variiert wegen der Schwingungen, die die Kerne gegeneinander ausführen, zwischen etwa $0,5$ und $1 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Verteilungsfunktion $W(d)$ gibt an, mit welcher relativen Häufigkeit die verschiedenen Kernabstände d in einer großen Zahl von H_2 -Molekülen zu einer gegebenen Zeit vorkommen oder auch, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß ein stoßendes Elektron das Molekül in einem Zustand antrifft, in welchem der Kernabstand gerade den auf der Abszisse bezeichneten Wert hat.

Oberhalb von $W(d)$ ist in Abb. 3.6 eine mit $[H_2^+]_1$ bezeichnete Kurve eingezeichnet, welche im Zusammenhang mit der auf der Ordinaten eingetragenen Energieskala angibt, wie groß die Energie eines Elektrons mindestens sein muß, damit es ein H_2 -Molekül mit dem auf der Abszisse angegebenen Kernabstand d ionisieren kann. Entsprechend dieser quantenmechanisch berechneten Kurve hängt die Ionisierungsenergie vom Kernabstand ab. Oder genauer: Findet der Stoß zwischen einem Elektron und einem H_2 -Molekül dann statt, wenn die beiden Atomkerne gerade ihren größten Abstand von etwa $1 \cdot 10^{-8}$ cm haben, dann ist schon eine Elektronenenergie von 15,4 eV für die Ionisierung ausreichend. Findet der Stoß in einem Moment statt, in welchem der Kernabstand kleiner ist, dann muß die Elektronenenergie entsprechend größer sein. Stößt das

Elektron in einem Moment, in welchem die Kerne ihren Minimalabstand von etwa $0,5 - 10^{-8}$ cm haben, dann wird eine Ionisierung noch nicht einmal durch ein 20-eV-Elektron erzwungen. Der zuerst und der zuletzt genannte Fall treten tatsächlich relativ selten ein, weil die betreffenden Kernabstände - gemäß der Verteilung $W(d)$ - selten vorkommen.

Zwei Gründe sind dafür verantwortlich, daß sich die in Abb. 3.6 dargestellte theoretische Abhängigkeit der für die Ionisierung aufzubringenden Energie vom Kernabstand bei der Elektronenstoßionisierung voll auswirkt:

1. Wegen der Gültigkeit des Impulssatzes werden - wie schon in Abschn.3.1.4.1 erwähnt - die Bewegungen schwerer Teilchen und damit auch der Protonenabstand im H_2 -Molekül durch die Einwirkung des relativ sehr leichten Elektrons nicht verändert; das stoßende Elektron kann Impuls im wesentlichen nur an ein im Molekül gebundenes Elektron abgeben.

2. Die Wechselwirkung zwischen dem stoßenden Elektron und dem Molekül findet innerhalb einer äußerst kurzen Zeitspanne statt: Nach Gl. (1.1 a) besitzt ein Elektron (Masse = $1/1840$ u), das mit 100 V beschleunigt wurde, eine Geschwindigkeit $v = 6 \cdot 10^8$ cm/s; damit ergibt sich für die Zeit, die ein Elektron zum Durchfliegen eines Moleküls (Durchmesser ca. 10^{-8} cm) benötigt, ein Wert von etwa $2 \cdot 10^{-17}$ s.

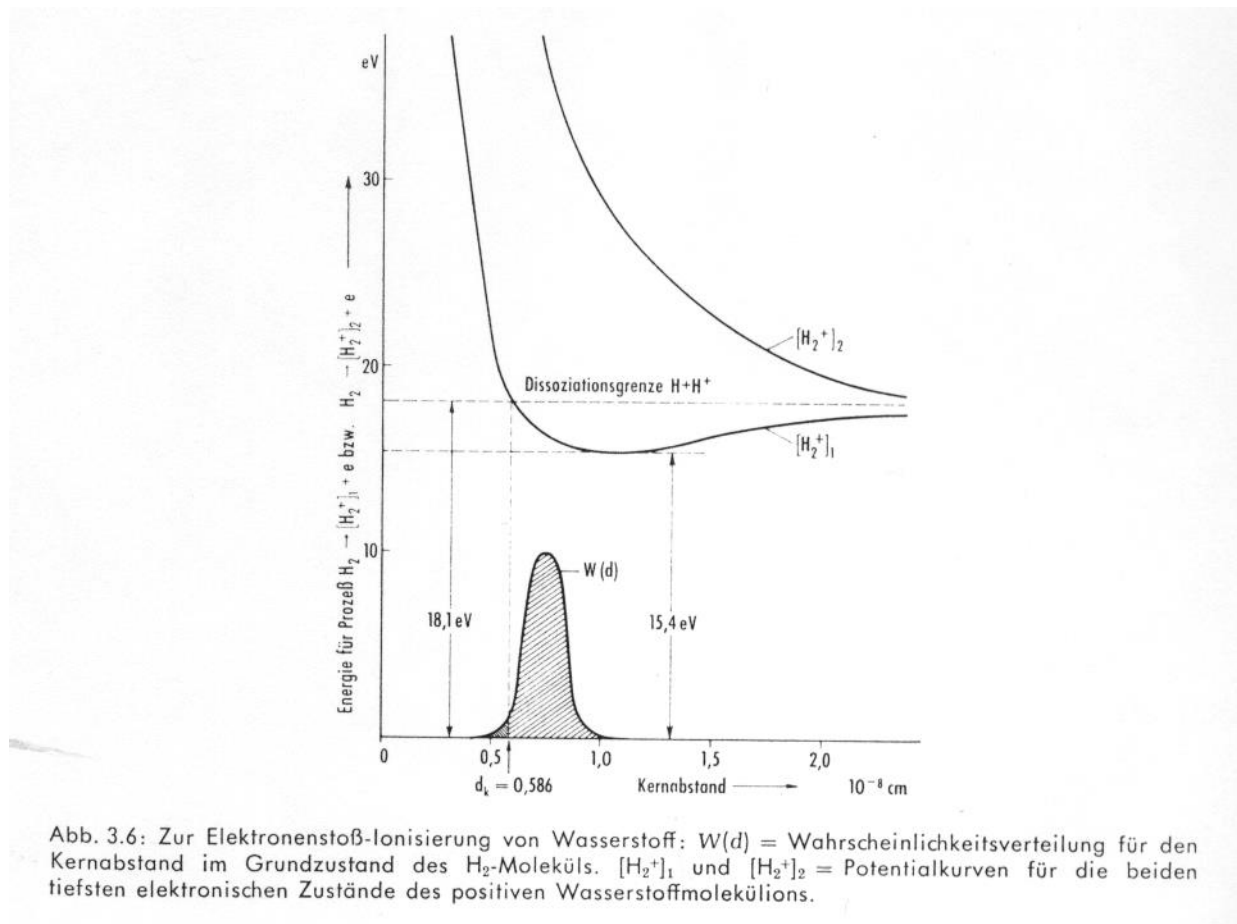
Während dieser Zeit ändert sich der Kernabstand im Molekül nur unwesentlich (Dauer einer Schwingung der beiden H-Kerne $\approx 10^{-14}$ s).

Aus diesen beiden Gründen ist der Kernabstand d bei einem individuellen Elektronenstoßprozeß als Konstante zu betrachten. In Anspielung auf bildliche Darstellungen wie in Abb. 3.6 sagt man: es sind nur »vertikale Übergänge« in den Ionenzustand möglich (Franck-Condon-Prinzip).

Wir interessieren uns im folgenden weniger für die Voraussetzungen und den Ablauf des Übergangs als für den erreichten Endzustand. Die Quantentheorie sagt aus, daß die durch die Kurve $[H_2^+]_1$ gegebene Energie nicht nur die Mindestenergie für die Ionisierung darstellt, sondern daß das Teilchen bei konstantem Kernabstand auch nur diese Energie absorbieren kann. Ionisiert demnach z. B. ein 30-eV-Elektron ein H_2 -Molekül mit $d = 0,7 \cdot 10^{-8}$ cm, dann werden dabei nur etwa 17 eV vom Teilchen absorbiert, während 13 eV von den beiden davonfliegenden Elektronen als kinetische Energie abgeführt werden.

Jedes physikalische System sucht einen Zustand niedrigster potentieller Energie einzunehmen. Daher hat auch das gebildete H_2^+ die Tendenz, den Zustand niedrigster Energie einzunehmen, welcher durch das Minimum der »Potentialkurve« $[H_2^+]_1$ (in Abb. 3.6 also durch das »Niveau« von 15,4 eV) gegeben ist. Dieses Minimum kann nach Abb.3.6 nur erreicht werden, wenn das Ion seinen Kernabstand d , den es im Moment der Ionisierung hat, bis auf einen Wert von etwas mehr als $1 \cdot 10^{-8}$ cm vergrößert, sich also ausdehnt. Dieser Tendenz folgend, vergrößert sich der Kernabstand, wobei die potentielle Energie entsprechend dem Verlauf der Potentialkurve $[H_2^+]_1$ kleiner wird und im selben Maße die kinetische Energie der Bewegung der beiden Protonen ansteigt. Bei einem Atomabstand von $1 \cdot 10^{-8}$ cm ist der Differenzbetrag der potentiellen Energie von 17 und 15,4 eV (in dem oben als Beispiel angenommenen Fall) vollkommen in kinetische Energie der Expansion des Ions übergegangen. Würde diese Energie jetzt durch Emission eines Lichtquants abgestrahlt, dann könnte der Grundzustand des Ions, also das Niveau 15,4 eV in Abb. 3.6 erreicht werden. Im allgemeinen passiert das jetzt jedoch noch nicht. Die Expansion des Molekülions setzt sich vielmehr fort, wobei die potentielle Energie entsprechend dem Kurvenverlauf von $[H_2^+]_1$ auf Kosten der kinetischen Energie der Expansion wieder ansteigt, bis die gesamte kinetische Energie der Expansion aufgezehrt ist und eine Kontraktion einsetzt. Die

beiden Protonen schwingen also gegeneinander hin und her. Schwingungsweite und Schwingungsenergie sind nach Abb. 3.6 davon abhängig, wie groß der Kernabstand im Moment der Ionisierung war. Je kleiner dieser Abstand war, in einem um so höheren



»Schwingungszustand« (quantenmechanisch) wird das im »Elektronenzustand« $[H_2^+]_1$ gebildete Ion angeregt. Die Höhe der Schwingungsanregung ist durch die Energiedifferenz zwischen dem auf der Potentialkurve $[H_2^+]_1$ ursprünglich erreichten Punkt und dem Minimum der Potentialkurve gegeben. Im allgemeinen ist die Zahl der durchgeführten Schwingungen recht groß, ehe das Ion durch Emission eines Lichtquanten von einem solchen angeregten Schwingungszustand in den stabilen Schwingungsgrundzustand übergeht. Dieser Grundzustand ist charakterisiert durch das 15,4-eV-Niveau in Abb. 3.6 und durch eine relativ kleine Schwingungsweite, welche ungefähr der Weite der Glockenkurve $W(d)$ in der Abbildung entspricht.

Anders ist es, wenn der Kernabstand des Moleküls im Moment des Elektronenstoßes kleiner ist als der kritische Kernabstand $d_k = 0,586 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Die dann im Molekül gespeicherte potentielle Energie ist ausreichend, die chemische Bindung des Ions zu sprengen, weil das erreichte Schwingungsenergieniveau oberhalb der Dissoziationsgrenze des Ions liegt. Genau wie oben beschrieben, folgen die beiden Kerne der durch den Verlauf der Potentialkurve $[H_2^+]_1$ vorgeschriebenen Tendenz, ihren gegenseitigen Abstand zu vergrößern. Es ist extrem unwahrscheinlich, daß das Ion seine Energie schon während dieser Expansion, und zwar gerade bei einem Kernabstand von etwa $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ durch Photonenemission abgibt und sich dabei im Schwingungsgrundzustand oder einem anderen Zustand innerhalb der Potentialmulde stabilisiert. Vielmehr setzt sich die Expansion fort, ohne am äußeren »Wall« der Potentialmulde Widerstand zu finden. Mit Sicherheit tritt also die Dissoziation des Ions in ein Wasserstoffatom H und ein Atomion H^+ ein. Die kleine Energiedifferenz zwischen dem primär erreichten Zustand auf der

Potentialkurve $[H_2^+]_1$ und der Dissoziationsgrenze geht über in kinetische Energie der beiden auseinanderfliegenden Teilchen.

Aufgrund dieser Vorstellungen ist verständlich, weshalb im Massenspektrum von H_2 das Molekülion H_2^+ mit wesentlich größerer Intensität vorkommt als das Atomion H^+ . Man erkennt aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(d)$ der Kernabstände in Abb. 3.6, daß immer nur bei einem sehr kleinen Teil aller H_2 -Moleküle $d < d_k$ ist. Die Bedingung $d < d_k$ ist (bei genügender Elektronenenergie) notwendig und hinreichend dafür, daß eine Dissoziation eintritt. Tatsächlich ist das Verhältnis $H^+/H_2^+ \approx 0,013$ im Massenspektrum von H_2 (bei einer Elektronenenergie von etwa 30 eV) im wesentlichen durch das Verhältnis der beiden schraffierten Flächen links und rechts von $d = d_k$ unter der Kurve $W(d)$ gegeben [6] (s. auch Abschn. 7.4.4).

Die Abb. 3.6 zeigt zusätzlich, daß bei Elektronenenergien über 30 eV auch (vertikale) Übergänge in einen zweiten Elektronenzustand $[H_2^+]_2$ des Molekülions möglich sind. Diese Übergänge führen unbedingt zur Dissoziation des Ions in ein H-Atom und ein Ion H^+ , weil ein Übergang von $[H_2^+]_2$ in $[H_2^+]_1$, unter Emission von Strahlung ausgeschlossen ist. Wenn sich H und H^+ der durch den Verlauf der Potentialkurve gegebenen Tendenz folgend, voneinander entfernen, wandeln sich die potentielle Energie des Systems ($H + H^+$) entsprechend der entlang der Potentialkurve $[H_2^+]_2$ durchlaufenen Energiedifferenz in kinetische Energie der beiden Teilchen um. Bei einem Kernabstand von mehr als etwa $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ beträgt die kinetische Energie der Expansion des Ions größenordnungsmäßig 15 eV. Bezogen auf den Entstehungsort des Ions im Stoßraum der Ionenquelle, fliegen die beiden Teilchen wegen des Impulserhaltungssatzes in entgegengesetzter Richtung, aber mit betragsmäßig gleicher Geschwindigkeit entsprechend einer kinetischen Energie von je größenordnungsmäßig 7 eV auseinander. H^+ -Ionen mit einer so großen »Anfangsenergie« sind tatsächlich nachgewiesen worden [7].

Die Nachweisempfindlichkeit jedes Massenspektrometers ist für Ionen mit größerer Anfangsenergie geringer als für Ionen mit thermischer Anfangsenergie. Der Grund hierfür liegt weniger darin, daß diese Ionen in einfach-richtungsfokussierenden Spektrometern an einer anderen Stelle fokussiert werden als Ionen, die nur mit thermischen Anfangsenergien entstehen. Vielmehr wirkt sich eine höhere Anfangsenergie auch so aus, daß das La. schwache Ziehfeld im Stoßraum einer Ionenquelle nicht in der Lage ist, die schnellen Ionen zu bündeln. Man sagt: Ionen mit größerer als thermischer Anfangsenergie werden diskriminiert.

Das in diesem Abschnitt erläuterte Prinzip der »vertikalen Übergänge« (Franck-Condon-Prinzip) regelt auch das Aussehen der Massenspektren von anderen einfachen Molekülen [8]. Im allgemeinen herrscht dabei das undissoziierte Molekülion im Massenspektrum vor. Als Beispiel seien noch die Verhältnisse bei der Ionisierung von CO_2 , und CO angegeben [9]:

$$CO_2 : C^+ / CO_2^+ = 0,056,$$

$$CO^+ / CO_2^+ = 0,086,$$

$$CO : C^+ / CO^+ = 0,05.$$

Häufig vorkommende Stoffe und ihre Fingerprints

	Methan	Ammoniak	Wasser	Neon	Acetylen	Ethylen	Kohlenmonoxid	Stickstoff	Ethan	Stickstoffmonoxid	Methanol	Sauerstoff	Schwefelwasserstoff	Argon	Propen	Propan	Kohlendioxid	Distickstoffoxid	Acetaldehyd	Ethanol
m/e	16 CH ₄	17 NH ₃	18 H ₂ O	20 Ne	26 C ₂ H ₂	28 C ₂ H ₄	28 CO	28 N ₂	30 C ₂ H ₆	30 NO	32 CH ₃ O	32 O ₂	34 H ₂ S	40 Ar	42 C ₃ H ₆	44 C ₃ H ₈	44 CO ₂	44 N ₂ O	44 C ₂ H ₄ O	46 C ₂ H ₆ O
2	3.0		0.7										0.2							
12	2.4				2.5	2.1	4.5									0.4	6.0			
13	7.7				5.6	3.5										0.5	0.1			
14	18.6	2.2			0.2	6.3	0.6	7.2	3.4	7.5					3.9	2.5		12.9		
15	35.8	7.5							4.6	2.4					5.9	3.9		0.1		
16	100.0	80.0	1.1				0.9			1.5		11.4					8.5	5.0		
17	1.2	100.0	23.0																	
18		0.4	100.0																	
19			0.1								1.9									5.5
20			0.3	100.0																2.3
21				0.3																
22				9.9																
24					5.6	3.7											1.2			
25					20.1	11.7			4.2							0.7			1.6	
26					100.0	62.3			23.0						11.3	7.6			4.8	
27					2.8	64.8			33.3						38.4	37.9			9.1	8.3
28					0.2	100.0	100.0	100.0	100.0		6.4					59.1	11.4	10.8	2.7	6.9
29						2.2	1.1	0.8	21.7		64.7					100.0	0.1	0.1	100.0	23.4
30							0.2		26.2	100.0	0.8					2.1		31.1		6.0
31										0.4	100.0									
32										0.2	66.7	100.0	44.4					0.1	100.0	
33											1.0	0.1	42.0							
34												0.4	100.0							
35													2.5							
36													4.2	0.3		0.4				
37															13.4	3.1				
38														0.1	20.3	4.9				
39															74.0	16.2				
40														100.0	29.0	2.8				
41																				
42															100.0	12.4			3.9	
43															69.6	5.1			9.2	2.9
44																22.3			26.7	7.6
45															26.2	100.0	100.0	45.7		
46															0.8	1.3	0.7		34.4	
																0.4	0.2		16.5	

- Craig and Harden, Vacuum 16, 67 (1966) The Interpretation of Mass Spectra in Vacuum Measurement
- Ch. Biguenet, Spectrométrie de masse. Index des spectres LE VIDE n° 159-160 p. 161-175 - Mai 1972.
- "Compilation of Mass Spectral Data" by A. Cornu and R. Massot, published by Heyden & Son Limited, London.

	Stickstoffdioxid	Ameisensäure	N-Butan	Aceton	Isopropanol	Essigsäure	Ethylenglykol	Vinylchlorid	Schwefeldioxid	Schwefelkohlenstoff	Benzol	Toluol	O-Xylol	Trichlorethylen	Schwefelhexafluorid	Tetrachlorkohlenstoff	Alcatel Öl 200	Santovac Öl 5	Alcatel Öl 215	Vorpumpöl
m/e	46 NO ₂	46 CH ₂ O ₂	58 C ₄ H ₁₀	58 C ₂ H ₆ O	60 C ₃ H ₈ O	60 C ₂ H ₄ O ₂	62 C ₆ H ₈ O ₂	62 C ₂ H ₄ Cl	64 SO ₂	76 CS ₂	78 C ₆ H ₆	92 C ₇ H ₈	106 C ₈ H ₁₀	130 C ₂ HCl ₃	146 SF ₆	152 CCl ₄	430	446	546	500
2																				
12		3.3																		
13		2.9																		
14	9.6									1.0										
15			5.3				17.9													
16	22.3	5.2							5.2											
17		17.1																		
18					6.6		3.0													
21																				
22																				
24								0.8												
25								13.2												
26			6.3	8.3				33.7												
27			37.1	8.0	13.7		5.3	100.0				6.0	11.0							
28		17.2	32.6			5.6		36.5		5.4										
29		100.0	44.2	4.3	10.1	13.6	17.4										15.1			
30	100.0	1.6					2.8													
31					5.6	4.3	100.0													
32									10.4	21.8					5.1					
33							28.6													
34									0.4	1.0										
35								7.9						39.9	4.6	6.4				
36								4.5							2.0					
37				2.1										12.8		2.2				
38				2.3						6.4	5.6	5.7								
39			12.5	3.0	5.7					14.2	20.6	17.4						9.9		
40																				
41			27.8	2.1	6.6	4.5											39.1			32.8
42			12.2	7.0	4.0	14.5	2.3										18.3			6.0
43			100.0	100.0	16.6	100.0	6.7										68.2			73.3
44		10.0				4.9	2.5			17.3										
45		47.6			100.0	93.6													1.9	
46	37.0	60.9																		
47								4.8						25.0		12.7				
48									49.9											
49									0.4						4.3					
50								2.3			13.7	7.1						7.7		
51										10.6	10.7	16.1		7.6			29.3	2.5		
52										19.4								7.1		
53														7.4				5.2		
54																		3.2		
55																	100.0			72.7
56																				22.4
57																	25.6		100.0	
58			12.5	27.1																4.7
59					3.4												94.1			
60						57.7							64.9							
							62 (83.5)	64 (100)	76 (100)	77 (14.4)	63 (10.1)	77 (12.7)	62 (20.9)	70 (5.3)	82 (19.4)	69.70	62.63	77.78		
							64 (27.4)	66 (4.9)	77 (2.6)	78 (100)	65 (13.8)	78 (8.4)	95 (100)	89 (26.3)	54 (12.7)	71	64	81		
									78 (8.9)		91 (9.1)	91 (100)	97 (63.9)	103 (8.9)	117 (100)	81.83	77	106		
											91 (100)	105 (24.1)	130 (69.9)	127 (100)	119 (94.7)	85	129	137		
											92 (75.5)	106 (37.5)	132 (84.3)	134 (26.0)	121 (31.7)	93.95	141	149		
																97.99	127.129	130		
																ETC	ETC	130		

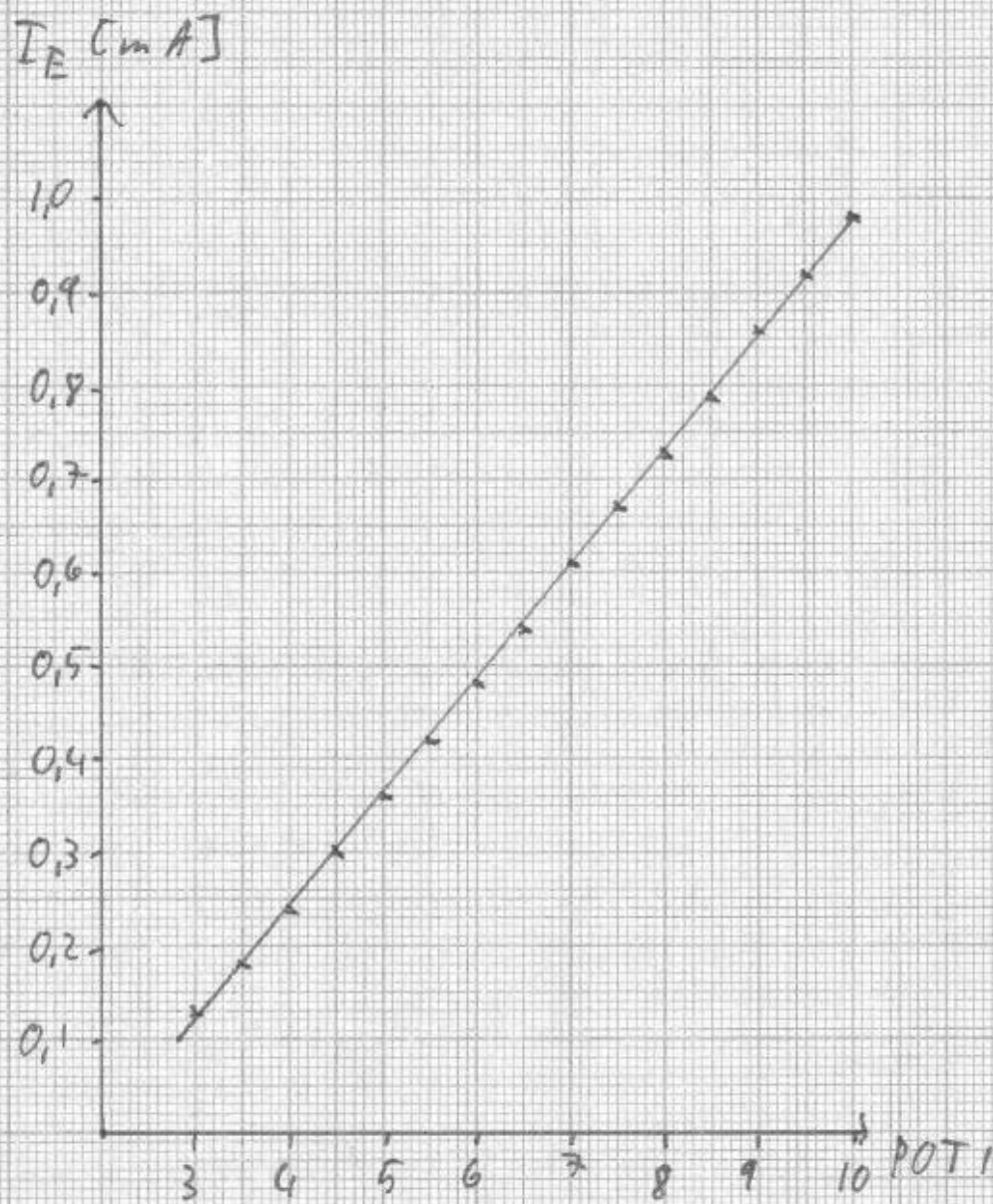
RELATIVE SENSITIVITIES OF VARIOUS GASES COMPARED TO NITROGEN (1.0)

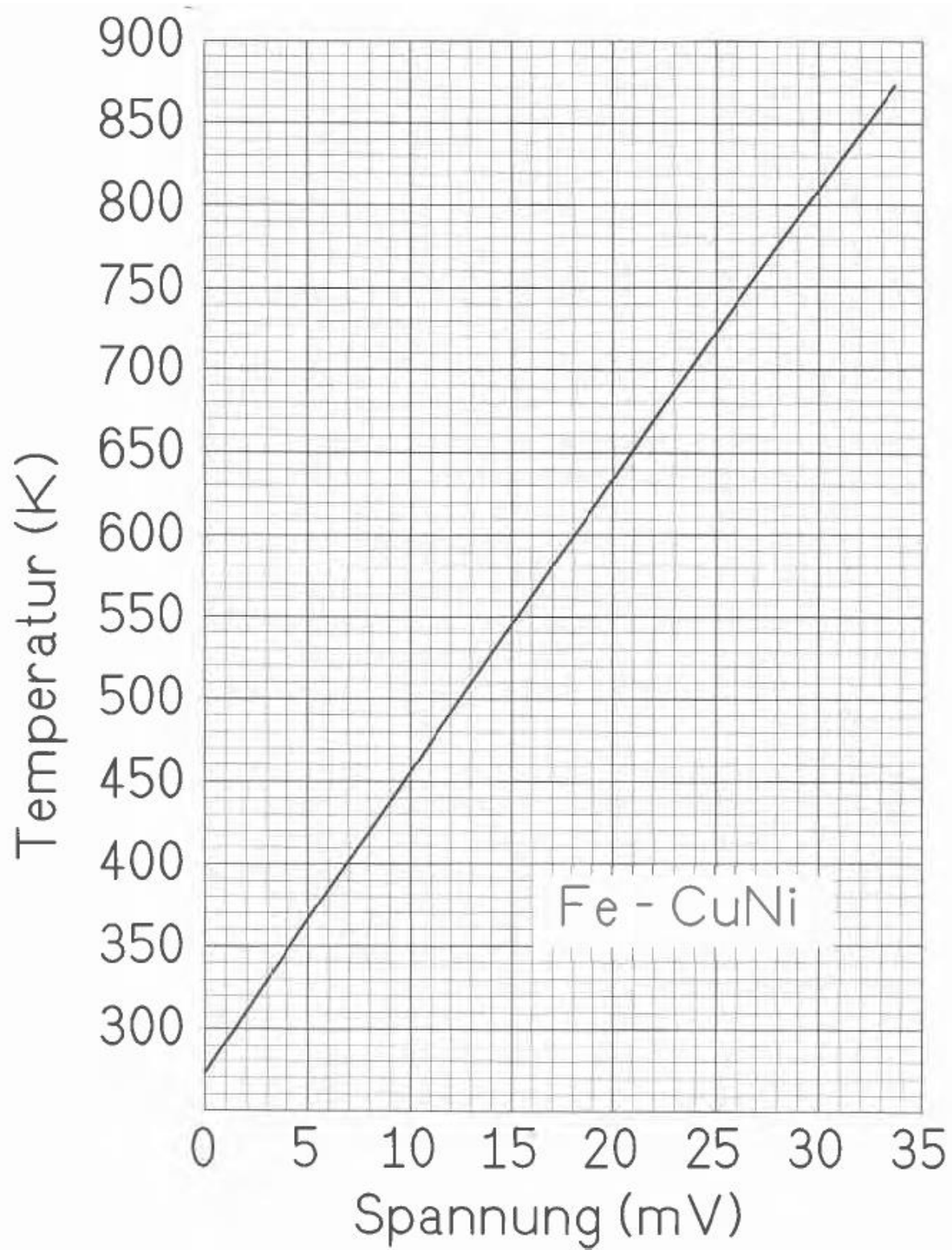
Gas	H ₂	He	CH ₄	H ₂ O	Ne	CO	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	Kr	Xe	Hg
Relative Sensitivity	0.7	0.23	1.08	1.17	0.24	1.09	1.00	0.62	1.16	0.9	0.8	1.56	1.3

The approximate total hydrocarbon partial pressure may be obtained by dividing the 43-peak by a relative sensitivity factor of 1.4 **
 The approximate split of the 28-peak between nitrogen and carbon monoxide may be calculated using the 12 and 14 peaks, together with the cracking pattern data given in 01.611.

**see Craig, R. D. and Harden, E. H. Vacuum 17, p 67 (1966)

Emissionsstrom in Abhängigkeit von der Potentiometerstellung





Thermopaar	Eisen – Konstantan (Eisen – Kupfernickel)		
Kurzzeichen	Fe – Konst (Fe – CuNi)		
Grundwert- reihe nach	DIN 43 710		
Kennzeichen	blau		
Temperatur °C	Grundwert mV	zulässige Abweichung °C mV	
0	0		
20	1,05		
50	2,65	3,0	0,17
100	5,37	3,0	0,17
200	10,95	3,0	0,17
300	16,56	3,0	0,17
400	22,16	3,0	0,17
500	27,85	3,8	0,22
600	33,67	4,5	0,27
700	39,72	5,3	0,33
800	46,22	6,0	0,40
900	53,14	6,7	0,48
-20	-1,02		
-40	-2,03		
-60	-2,98		
-80	-3,89		
-100	-4,75		
-120	-5,53		
-140	-6,26		
-160	-6,93		
-180	-7,56		
-200	-8,15		

DISSOCIATION PRESSURE OF CALCIUM CARBONATE

Temp. °C	mm/Hg	Temp. °C	mm/Hg	Temp. °C	mm/Hg	Temp. °C	mm/Hg
550	0.41	727	44	819	235	894	716
587	1.0	736	54	830	255	898	769 atm.
605	2.3	743	60	840	311	906.5	1.151
671	13.5	748	70	852	381	937	1.770
680	15.8	749	72	857	420	1082.5	8.892
691	19.0	777	105	871	537	1157.7	18.687
701	23.0	786	134	881	603	1226.3	34.333
703	25.5	795	150	891	684	1241	39.094
711	32.7	800	183				