

Massenspektrometer

Tin Vrkic (2459981), Mika Nock (2484864)

04.11.2024

Zusammenfassung

Unter der Massenspektrometrie versteht man ein Verfahren zur Messung der Masse von Atomen und Molekülen. Dazu müssen im zu untersuchenden Gas Ionen erzeugt werden, die sich dann durch das Massenspektrometer selbst zu einem Detektor bewegen. Das Massenspektrometer filtert hierbei die Teilchen, die nicht die gewollte Masse besitzen. Mit verschiedenen Massenspektrometern können unterschiedliche Auflösungsvermögen erreicht werden, um damit entweder breite Massenspektren aufzunehmen und so zu verstehen, welche Atome und Moleküle in einem Gas vorhanden sind, oder aber sehr enge Spektren aufzunehmen, um so die Häufigkeit bestimmter Atome bzw. Moleküle nachzuvollziehen.

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbereitung	4
1.1	Theoretische Grundlagen	4
1.1.1	Ionenquellen	4
1.1.2	Elektronenstoß Ionisation	4
1.1.3	Vakuumpumpen	7
1.1.4	Ionisationsmanometer	8
1.1.5	Massenspektrometer	8
1.2	Versuchsdurchführung	10
1.2.1	Aufgabe 1: Einführung	10
1.2.2	Aufgabe 2: Auftrittsenergie von Argon	10
1.2.3	Aufgabe 3: Dissoziationsenergien von Stickstoff	10
1.2.4	Aufgabe 4: qualitative Analyse	11
1.2.5	Aufgabe 5: Qualitative Analyse	11
1.2.6	Aufgabe 6: Thermische Zersetzung	12
1.2.7	Aufgabe 7: Restgasanalyse	12
2	Auswertung	13
2.1	Aufgabe 1: Einführung	13
2.2	Aufgabe 2: Auftrittsenergie von Argon	15
2.3	Aufgabe 3: Dissoziationsenergien von Stickstoff	18
2.4	Aufgabe 4: Quantitative Analyse	18
2.5	Aufgabe 5: Qualitative Analyse	20
2.6	Aufgabe 6: Thermische Zersetzung	21
3	Literatur	24

1 Vorbereitung

Im Abschnitt Theoretische Grundlagen wollen wir verstehen, wie wir die nötigen Ionen erzeugen und im Massenspektrometer filtern. Dazu beleuchten wir die Funktionsweise des Massenspektrometers, welches in diesem Versuch zum Einsatz kommt, sowie die Unterschiede zu anderen Arten von Massenspektrometern. Im Abschnitt Experimenteller Aufbau beschäftigen wir uns mit dem Aufbau und Zusammenspiel der Geräte, gehen auf die Funktionsweise der Drehschieber- und Turbomolekularpumpe zur Erzeugung eines Vakuums im Stoßraum ein und betrachten den Detektor, der die Ionen nach dem Durchlauf des Massenspektrometers detektieren und ein nutzbares Signal ausgeben soll.

1.1 Theoretische Grundlagen

1.1.1 Ionenquellen

Für unsere Belange unterscheidet man im Wesentlichen 3 Arten, Ionen zu erzeugen, von denen in diesem Versuch lediglich eine Verwendung findet, nämlich die Stoßionisation.

- Stoßionisation: Hierbei wird das zu analysierende Gas in einen evakuierten Stoßraum eingeleitet und mit Elektronen, Photonen oder Ionen beschossen, wodurch die Atome bzw. Moleküle des Gases positiv oder negativ ionisiert werden (Ref. [1] S.6).
- 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 (Ref. [1] S.6).
- Feldionisation: In starken inhomogenen elektrischen Feldern entstehen aus neutralen Atomen und Molekülen positive Ionen auf Grund des Tunneleffektes (Ref. [1] S.6).

1.1.2 Elektronenstoß Ionisation

In Abb. 1 sieht man den Ionisierungsraum einer Elektronenstoß-Ionenquelle. Hier werden aus der Kathode Elektronen herausgelöst und mit der Beschleunigungsspannung in den evakuierten Stoßraum beschleunigt. Von oben wird das zu untersuchende Gas eingeleitet, die Elektronen stoßen mit den Atomen / Molekülen und erzeugen so auf unterschiedliche Weisen Ionen, die dann nach unten aus den Stoßraum herausbewegen. Der Impulsübertrag durch die Stöße in senkrechter Richtung zur Bewegungsrichtung der Ionen ist vernachlässigbar, da die Masse der Elektronen deutlich niedriger ist als die der zu ionisierenden Teilchen. Man kann einen Totalionenstrom I definieren:

$$I = N \cdot Q \cdot p \cdot l \cdot i$$

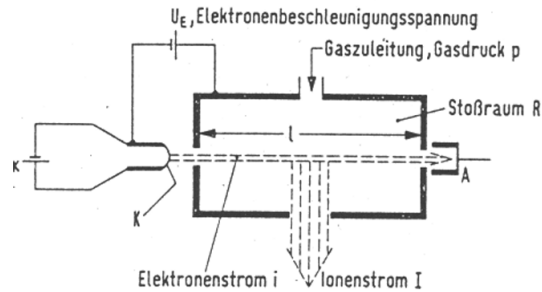


Abbildung 1: Ionisierungsraum einer Elektronenstoß-Ionenquelle.

Das Produkt $N \cdot Q$ ist die sog. differentielle Ionisierung. Die Größe gibt an, wie viele Ionen ein Elektron pro cm seines Weges über einen Querschnitt von 1 cm^2 durch ein Gas mit Druck von 1 Torr bildet. Weiter ist p der Gasdruck, unter dem das zu untersuchende Gas in den Stoßraum geleitet wird, l die Länge des Stoßraums in Flugrichtung der Elektronen und i der Elektronenstrom.

Grundsätzlich gibt es für Atome sowie Moleküle eine Mindestenergie, bei der Ionen überhaupt erst auftreten. Das ist die sog. Auftretensenergie, auf englisch „appearance potential“, die bei Atomen gleich der Ionisierungsenergie ist, bei Molekülen analog der nötigen Energie, ein Elektron aus dem höchsten Molekül-Orbital zu entfernen.

Es gibt einige verschiedene Arten, wie Ionen durch Stöße erzeugt werden. Hauptsächlich unterscheidet man, ob Atome oder Moleküle mit den Elektronen stoßen. Diese sollen im folgenden kurz erklärt werden.

Atome Atome sind im Vergleich zu Molekülen recht einfach zu verstehen. Die Stoßelektronen können, je nach Energie und verfügbaren Elektronen im Atom, auch mehr als nur 1 Elektron auslösen. In Abb. 2 ist die Ionenausbeute in Abh. von der Elektronenenergie am Beispiel von Argon aufgetragen. Man sieht das appearance potential bei knapp unter 12 eV, dann bis etwa 13 eV einen sehr steilen Anstieg und ab dann einen linearen Anstieg. Die Kurve erreicht dann, auch bei anderen Atomen und Molekülen, im Bereich von 40 bis 90 eV ein Maximum, um dann ab 100 eV wieder langsam abzufallen. Mit Erhöhung der Elektronenenergie steigt nämlich die Ionisierungswahrscheinlichkeit, aber das tut sie nicht für immer höhere Energien, denn ab etwa 100 eV ist die Wechselwirkungsdauer der Stoßelektronen mit den Atomelektronen zu kurz, und die Ionenausbeute sinkt wieder. Es können aber auch statt nur einem, zwei oder drei Elektronen aus dem Argon-Atom ausgelöst werden. Die Energien, die dafür nötig sind, sind entsprechend höher, nämlich 43.6 eV und 88.4 eV. Wird jedoch so ein stärker ionisiertes Atom detektiert, erscheint es nicht bei einer Atommasse von 40 unit. Da das Quadrupol-Massenspektrometer über die angelegte Spannung das Verhältnis e/m filtert und auf diese Weise die Massen misst, erscheinen doppelt bzw. dreifach ionisierte Argon-Atome unter der halben

bzw. einem Drittel der tatsächlichen Masse. Ist die Energie für die dreifache Ionisierung von Argon erreicht, erscheinen auf dem Schirm also drei Linien, je eine bei den Massen 40 unit (Ar^+), 20 unit (Ar^{2+}) und $40/3$ unit (Ar^{3+}).

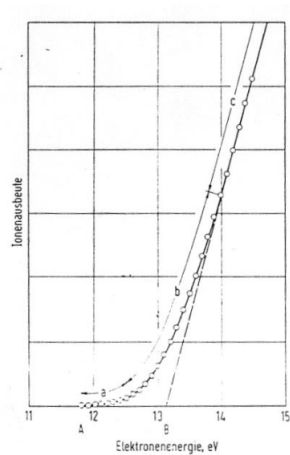


Abbildung 2: Ionenausbeute in Abh. der Elektronenenergie am Beispiel von Argon.

Moleküle Da Moleküle aus 2 oder mehr Atomen bestehen, und diese Atome untereinander Bindungen eingehen, gibt es hier einige Möglichkeiten der Ionenentstehung. Es ist noch keinem theoretischen Ansatz gelungen, den Zusammenhang zwischen Ionisierungswahrscheinlichkeit und Stoßenergie über einen breiten Energiebereich korrekt zu beschreiben, lediglich für einige zweiatomige Moleküle lässt sich das berechnen. Es existieren diverse Prozesse, die bei Molekülen Ionen hervorrufen:

- Der einfachste Prozess ist analog zu dem im Atom: Das Stoßelektron entfernt das am schwächsten gebundene Elektron aus dem höchsten Molekül-Orbital. Die notwendige Mindestenergie wird hier ebenfalls als appearance potential bezeichnet und ist von Molekül zu Molekül unterschiedlich.
- Bruchstückionen entstehen, wenn das Molekül aufgrund des Stoßes dissoziiert. Der Stoßpartner kann das Molekül zunächst anregen, dessen Atome sich vor dem eigentlichen Zerfall verlagern können (intramolekulare Umlagerungen), wodurch Bruchstückionen entstehen, die durch simplen Zerfall des Moleküls nicht entstehen könnten. Eine Wechselwirkung mit neutralen (und u.U. auch angeregten) Molekülen kann Ionen hervorrufen, die schwerer sind als das ursprüngliche Ion (Ion-Molekül-Reaktion). Generell hängt der Prozess der Dissoziation stark vom filigranen Zusammenspiel von Atomabstand im Molekül und Energie des Stoßpartners ab. Die Atome im Molekül sind nicht

starr, sondern sie können gegeneinander schwingen. Die Energie des Stoßelektrons regt dann die Atombindungen an. Ein Elektron kann dann z.B. ein Wasserstoffmolekül dissoziieren, da der Abstand der beiden Wasserstoffatome groß war und sie schwächer gebunden waren, während ein anderes Elektron der selben Energie ein anderes Wasserstoffmolekül nicht dissoziieren kann, da der Atomabstand sehr viel kleiner war und sie damit stärker gebunden waren. Daran ist zu erkennen, warum es so schwer ist, für mehratomige Moleküle präzise Theorien zur Ionisierungswahrscheinlichkeit zu formulieren.

- Negative Ionen können entstehen, wenn das Molekül das Stoßelektron einfängt, statt dass letzteres ein Elektron herausschlägt oder wenn Bruchstückionen negativ geladen sind.

1.1.3 Vakuumpumpen

Um das Massenspektrometer zu betreiben soll ein Hochvakuum von ca. 10^{-7} mbar erzeugt werden. Durch dieses werden Ablenkungen durch Teilchen im Restgas minimiert und ein Durchbrennen einiger Bauteile verhindert. Um ein solches Vakuum zu erhalten ist eine Hintereinanderschaltung zweier Pumpen nötig.

Drehschieberpumpe (DSP) Um ein Vorvakuum von ca. $3 \cdot 10^{-2}$ mbar zu erzeugen, wird zunächst eine Drehschieberpumpe benötigt. Eine Skizze des Aufbaus findet sich in Abb. 3. Die federgelagerten Schieber (3 und 4) und der rotierende Zylinder (2) schließen immer mit dem äußeren Volumen ab und erzeugen so begrenzte Bereiche. Durch Rotation des Zylinders (2) wird Luft auf der Einlassseite (blauer Pfeil) angesaugt. Dreht sich der Zylinder weiter, bis der gegenüberliegende Schieber die Einlassöffnung überschritten hat, bilden beide Schieber ein abgeschlossenes Volumen. Sobald der erste Schieber die Auslassseite (roter Pfeil) passiert, wird das eingeschlossene Volumen herausgepresst. Währenddessen beginnt der Prozess auf der anderen Seite von vorne.

Aufgrund der Funktionsweise wird klar, warum nur ein Vorvakuum von ca. $3 \cdot 10^{-2}$ mbar erzeugt werden kann. Daher wird zur Erzeugung geringerer Drücke die Turbomolekularpumpe benötigt.

Turbomolekularpumpe (TMP) Mittels der Turbomolekularpumpe wird nun der eigentlich benötigte Druck erreicht. Diese ist in Abb. 4 gezeigt. Sie besteht aus einem Stator und einem Rotor, an dem mehrere Schichten von Rotorblättern angebracht sind. Die Kipprichtung der Rotorblätter wechselt sich hierbei zwischen benachbarten Schichten ab. Wird nun der Rotor bewegt, ergibt sich für die Teilchen in der Pumpe ein Impulsübertrag, der insgesamt in Pumprichtung zeigt und somit zu einem Teilchenstrom führt. Um einen nennenswerten Impulsübertrag zu erreichen müssen sich die Rotorblätter mindestens genauso schnell wie die Gasteilchen bewegen.

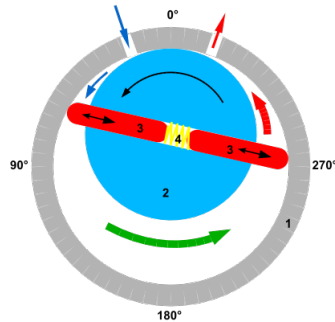


Abbildung 3: Schemazeichnung Drehschieberpumpe [2]



Abbildung 4: Turbomolekularpumpe [3]

1.1.4 Ionisationsmanometer

Da es sich in diesem Versuch um ein Hochvakuum handelt wird der herrschende Druck mittels eines Glühkathoden-Ionisationsvakuumeters vom Typ Bayard-Alpert ermittelt. Eine schematische Zeichnung ist zu sehen in Abb. 5.

In diesem werden an der Kathode Elektronen emittiert, die in Richtung der Anode beschleunigt werden. Die Elektronen sind nun in der Lage Restgasteilchen zu ionisieren, die vom negativ geladenen Ionenfänger angezogen werden. Die Neutralisierung eines Ions führt zu einem Strom, dessen Stärke von der Dichte des Restgases abhängt. Somit kann der Druck über die Messung dieses Stromes bestimmt werden.

1.1.5 Massenspektrometer

Beim vorliegenden Massenspektrometer vom Typ *MASSTORR FX* handelt es sich um ein Quadrupol-Massenspektrometer. Dieses besteht aus vier parallel angeordneten Stabelektroden, von denen jeweils zwei gegenüberliegende

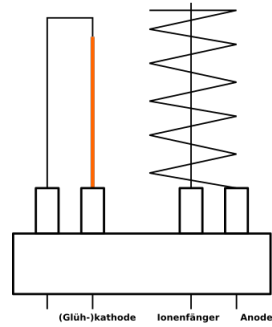


Abbildung 5: Schemazeichnung Ionisationsvakuumeter [4]

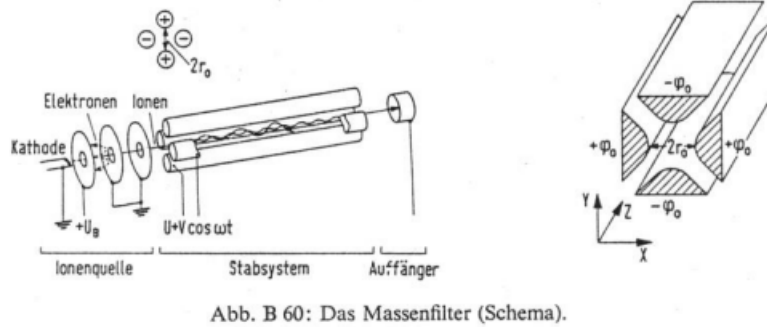


Abb. B 60: Das Massenfilter (Schema).

Abbildung 6: Schemazeichnung des Massenspektrometers [1]

miteinander verbunden sind. An ein Paar von Elektroden wird das Potenzial $\phi = U + V \cos \omega t$ und an das andere $-\phi$ angelegt. Ein hindurchfliegendes Ion wird nun abhängig von seiner spezifischen Ladung $\frac{q}{m}$ und vom Verhältnis $\frac{U}{V}$ auf stabile bzw. instabile Bahnen abgelenkt. So kann beeinflusst werden, Teilchen welcher Masse am Detektor registriert werden und welche vorher mit den Elektroden kollidieren. es lässt sich hierbei nachweise, dass die Ionen den Mathieu'schen Differentialgleichungen folgen.

1.2 Versuchsdurchführung

1.2.1 Aufgabe 1: Einführung

Im ersten Teil des Versuches soll sich zunächst mit dem Massenspektrometer vertraut gemacht werden, indem ein Spektrum des Restgases bei Standardbedingungen aufgenommen wird (Elektronenenergie $E = 65 \text{ eV}$, Elektronenstrom $I_e = 1 \text{ mA}$). Außerdem soll versucht werden, Bestandteile mit geringerem Partialdruck nachzuweisen. Da es sich beim Restgas um Luft handelt werden stark ausgeprägte Linien der Massen $m \in \{18, 28, 32, 44\}$ unit erwartet.

Außerdem soll für eine der dominanten Linien der Partialdruck p in Abhängigkeit vom Elektronenstrom I_e bestimmt werden. Hierfür wird der Ionenstrom I umgerechnet, da p von diesem abhängt. Es wird erwartet, dass eine Verstärkung von I_e zu einer Verstärkung von I führt, da mehr Elektronen mehr Moleküle ionisieren können.

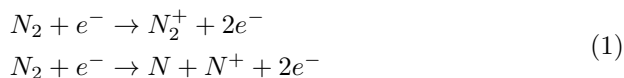
Abschließend wird anhand einer Linienbreite im niedrigen und einer im hohen Massenbereich das Auflösungsvermögen des Spektrometers in Abhängigkeit von der gemessenen Masse bestimmt. Wir wählen hierfür die %-Linienbreite-Definition, da wir so das Auflösungsvermögen anhand einer einzelnen Linie bestimmen können. Die genaue Prozentzahl mit der gearbeitet wird, soll noch mit dem Tutor abgesprochen werden.

1.2.2 Aufgabe 2: Auftrittenergie von Argon

Es soll nun mithilfe des Massenspektrometers die Auftrittenergie von Argon bestimmt werden, die im Fall von Atomen mit der Ionisierungsenergie übereinstimmt. Zunächst wird bei ausgeschalteten Filamenten Argon in das Vakuum eingelassen, bis zu einem Maximaldruck von ca. $5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$. Es wird nun dauerhaft der Massenbereich von 40 unit bei verschiedenen Elektronenenergie betrachtet. Sind die Elektronen nun schnell genug um Argon zu ionisieren, ist ihre Energie also groß genug, werden Argon Atome detektiert. Reicht die Energie sogar aus um A^{++} zu erzeugen werden Ionen nachgewiesen, deren spezifische Ladung nun doppelt so groß ist. Sie verhalten sich wie einfach geladene Ionen der Masse $20u$. Der Messbereich muss also entsprechend angepasst werden.

1.2.3 Aufgabe 3: Dissoziationsenergien von Stickstoff

Stickstoff ist eines der wenigen Elemente des Periodensystems, das natürlich vorwiegend molekular statt atomar auftaucht, d.h. als N_2 -Molekül. Es gibt bei der Ionisierung die folgenden zwei Prozesse:



Das Molekül kann also einerseits einfach ionisiert werden und andererseits in ein neutrales und ein einfach ionisiertes Atom dissoziieren. Wir erwarten also im Massenspektrum zwei Striche: einen bei $m = 14$ (Masse des atomaren Stickstoff-Ions N^+) und einen bei $m = 28$ (Masse des molekularen Stickstoff-Ions N_2^+).

Ziel der Aufgabe ist es jetzt, die Dissoziationsenergien des Stickstoffmolekül-Ions und des neutralen Stickstoffmoleküls zu bestimmen. Die Dissoziationsenergie beschreibt dabei die Energie, die notwendig ist, die Bindungen im Molekül aufzubrechen. Diese kann nicht direkt gemessen werden, sondern wird stattdessen über die verschiedenen Auftrittsenergien bestimmt.

- neutrales Stickstoffmolekül: Um die Dissoziationsenergie von neutralen Stickstoffmolekülen zu bestimmen, muss der zweite Prozess von oben ablaufen. Aus der Auftrittsenergie von atomaren Stickstoff-Ionen, die man messen kann, und der Ionisierungsenergie von atomarem Stickstoff, kann man die Dissoziationsenergie von neutralen Stickstoffmolekülen über die folgende Formel berechnen:

$$E_D(N_2) = E_A(N^+) - E_I(N) \quad (2)$$

Die Ionisierungsenergie ist in der Vorbereitung gegeben als $E_I(N) = 14.5 \text{ eV}$

- Stickstoffmolekül-Ion: Die Dissoziationsenergie von Stickstoffmolekül-Ionen berechnet man aus der Differenz der Auftrittsenergien von atomaren und molekularen Stickstoff-Ionen. Mathematisch sieht das aus wie folgt:

$$E_D(N_2^+) = E_A(N^+) - E_A(N_2^+) \quad (3)$$

Es müssen also lediglich $E_A(N^+)$ und $E_A(N_2^+)$ gemessen werden, um beide Dissoziationsenergien zu bestimmen. Neben der eigentlichen Messung soll außerdem ein Untergrund in Abhängigkeit von der Elektronenenergie bestimmt werden, sodass dessen Einfluss im Nachhinein bestimmt werden kann.

1.2.4 Aufgabe 4: qualitative Analyse

Im Gegensatz zu Aufgabe 1 soll nun der Mengenanteil der verschiedenen Stoffe im Restgas bestimmt werden. Es wird erneut ein Untergrund ermittelt und die Messkammer bis zum Maximaldruck belüftet. Nun wird der Partialdruck des höchsten Peaks einer Gruppe gemessen und mit der relativen Empfindlichkeit des Spektrometers verrechnet. Außerdem soll die Summe der gewichteten Partialdrücke mit dem Wert der Ionisationsmessröhre verglichen und die Genauigkeit der Messung mittels Literaturwerten ermittelt werden.

1.2.5 Aufgabe 5: Qualitative Analyse

In dieser Aufgabe soll qualitativ ein unbekanntes Gas C_xH_y untersucht werden. Dazu lassen wir auch dieses bis zum Maximaldruck in die Kammer ein und nehmen dann Spektren bei den Energien $E = \{30 \text{ eV}, 60 \text{ eV}, 80 \text{ eV}, 90 \text{ eV}\}$ auf. Mithilfe der Cracking-Pattern bestimmen wir dann die Gasart.

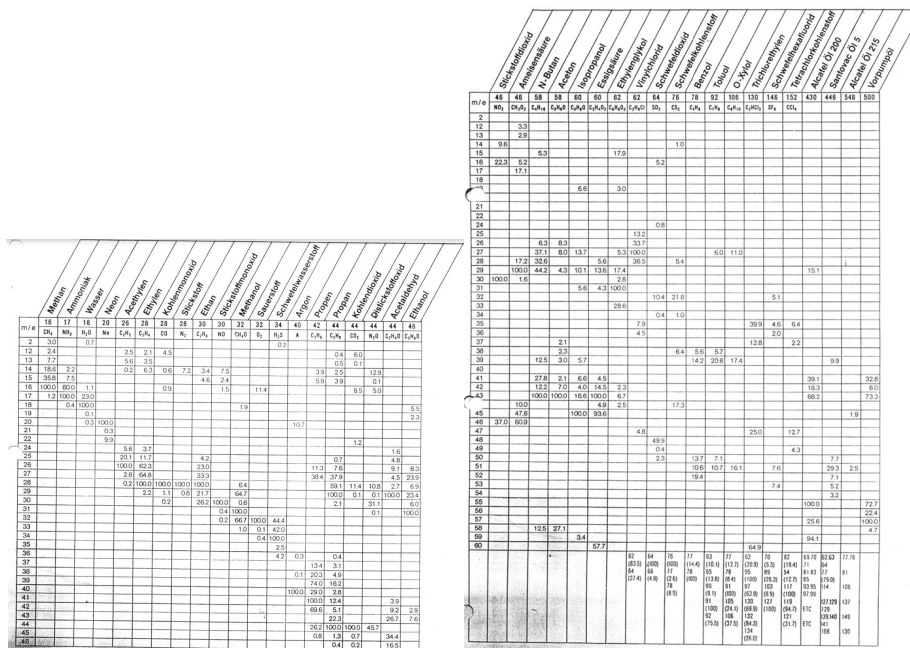


Abbildung 7: Cracking-Pattern für verschiedene Gase

1.2.6 Aufgabe 6: Thermische Zersetzung

Mittels der vorhandenen Tigelheizung soll eine Probe CaCO_3 bis zu ihrem Zersetzungspunkt bei 500°C oder einem Maximaldruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar erhitzt werden. Es handelt sich hierbei um den Prozess des Kalkbrennens, bei dem CO_2 sowie Branntkalk CaO entsteht. Beim Abkühlen soll der Partialdruck der Gasförmigen Komponente bestimmt werden, bei der es sich vermutlich um CO_2 handelt.

Zur genauen Auswertung dieses Versuches wird Rücksprache mit dem Tutor gehalten, da keine Gleichung bekannt ist, mit der eine Bestimmung der Enthalpie in dieser Situation möglich wäre.

1.2.7 Aufgabe 7: Restgasanalyse

Es sollen nun erneut zwei Restgasspektren aufgenommen werden. Bei einem davon soll sich im oberen Tank flüssiger Stickstoff befinden um eine möglichst niedrige Temperatur in der Messkammer zu erzeugen.

Es wird erwartet, dass sich weniger Ionen im Spektrum zeigen, da Teile des Restgases am Tank kondensieren könnte und so kein Nachweis dieser mehr möglich ist.

2 Auswertung

2.1 Aufgabe 1: Einführung

Um sich mit dem Massenspektrometer vertraut zu machen, sollte zunächst ein Restgasspektrum aufgenommen werden. Hierbei wurden Standardbedingungen mit $E_e = 65 \text{ eV}$ und $I_e \approx 1 \text{ mA}$ verwendet. Das aufgezeichnete Spektrum ist in Abb. 8 gezeigt.

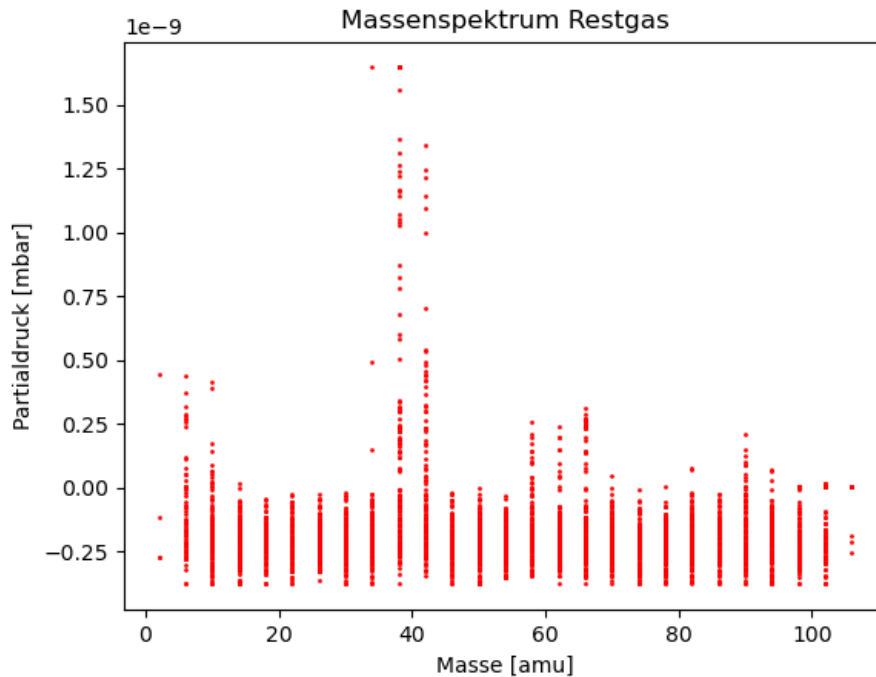


Abbildung 8: Restgasspektrum unter Standardbedingungen

Nun wird über ein Ventil Luft bis zu einem Druck von $5.6 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ eingelassen. Das daraus folgende Spektrum ist in Abb. 9 zu sehen.

Es sind einige dominante Linien zu erkennen über die erneut genauer gescannt wird. Hierfür wird die gemessene Masse nur in einem Bereich von 5 amu variiert.

Zunächst wird nun für eine der dominanten Linien der Partialdruck in Abhängigkeit vom Elektronenstrom bestimmt, indem dieser mittels eines Potentiometers verstellt wird. Hierfür muss die Potentiometerstellung P durch einen Graphen in der Vorbereitung umgerechnet werden. Die erhaltene Umrechnungsfunktion lautet $I_e = \frac{0.61-0.5}{7-6.1} \cdot P = 0.122 \cdot P$, mit einer Unsicherheit von $\sigma = 0.02$ die sich aus der Ablesegenauigkeit ergibt. Es resultiert Abb. 11. Die Ionenausbeute steigt mit Erhöhung des Elektronenstroms bis hin zu einem Maximum, nach dem sie

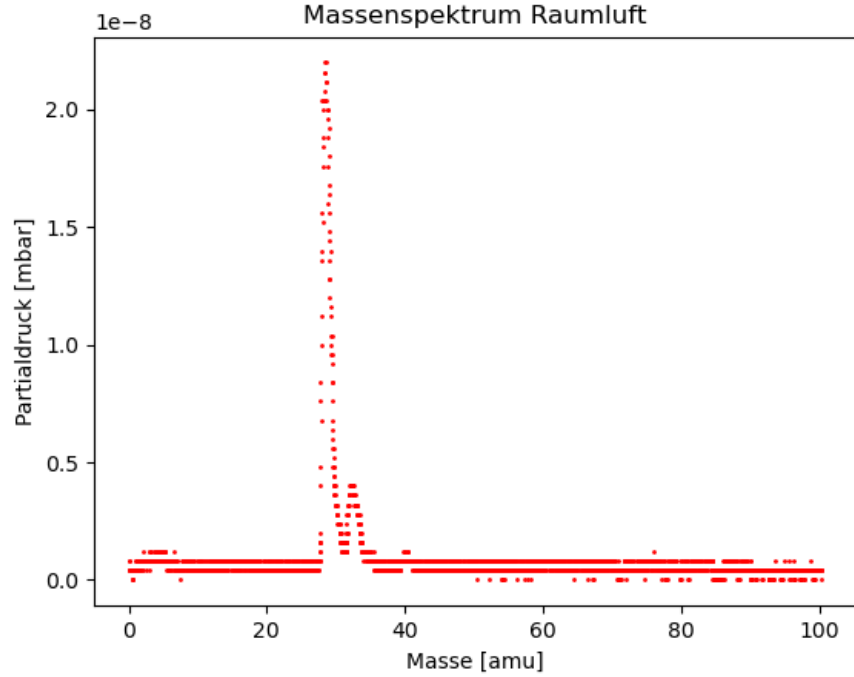


Abbildung 9: Raumluftspektrum unter Standardbedingungen

auch mit weiter steigenden Strömen wieder sinkt. Im folgenden wird also ein Ionenstrom von $I_e \approx 1.25 \text{ mA}$ eingestellt.

Bei der Durchführung wurde fälschlicherweise davon ausgegangen, dass wir in Bereichen von N_2 -Molekülen arbeiten, jedoch entspricht $m = 14 \text{ amu}$ einzelnen Stickstoffatomen. Es handelt sich also nicht um eine der dominanten Linien, jedoch sind die erhaltenen Messdaten trotzdem akzeptabel.

Es soll nun aus zwei möglichst weit voneinander entfernten Peaks das Auflösungsvermögen des Spektrometers bestimmt werden. Das geschieht mittels der *FWHM*-Methode, bei der breite der Spitze auf der Höhe des halben Maximums bestimmt wird. Die Breite wird aus Abb. 12 mittels der Peaks für $m = 18 \text{ amu}$ und $m = 32 \text{ amu}$ grafisch ermittelt da sich diese am weitesten auseinander befinden und hierbei noch annehmbar gut auswertbar sind:

$$W_{18} = 18.1 - 17.4 = 0.7$$

$$W_{32} = 32.6 - 31.8 = 0.8$$

und über $R = \frac{m}{\Delta m}$ bekommen wir die Auflösungsvermögen

Massenspektren für verschiedenen Massenbereiche

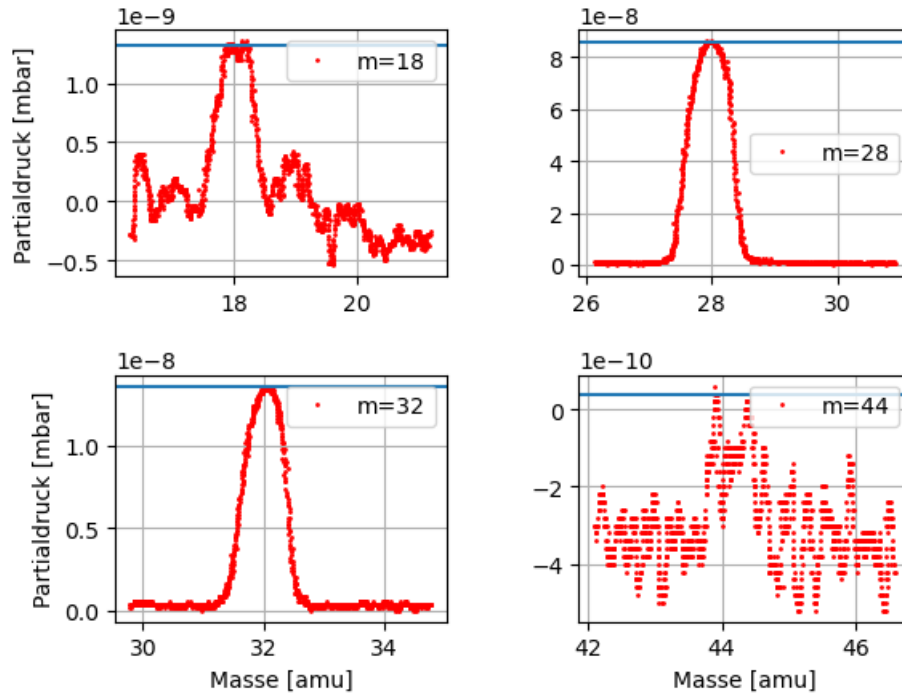


Abbildung 10: Einzelspektren um verschiedene zentrale Massen herum

$$R_{18} = 25.71$$

$$R_{32} = 40.00$$

Da das Auflösungsvermögen mit steigender Massezahl ebenfalls ansteigt, wird das vorliegende Spektrometer in höheren Massenbereichen genauer. Dieses Ergebnis ist jedoch bei genauerer Betrachtung wenig überraschend, da die Unsicherheit konstant bleibt, während die Masse steigt.

In diesem Aufgabenteil fielen besonders einige Eigenheiten auf. Das Restgasspektrum enthält nur für bestimmte Werte von m Daten und bislang ist auch keine Lösung dieses Problems bekannt. In den restlichen Daten zeigte sich diese Auffälligkeit nicht. Ebenfalls zeigt das Einzelspektrum für $m = 44$ Partialdrücke $p < 0$, was physikalisch nicht möglich ist. Dieser Umstand resultiert wahrscheinlich aus dem Rauschen der Ausgabespannung.

2.2 Aufgabe 2: Auftrittenergie von Argon

In dieser Aufgabenstellung sollen die Auftrittenergien von Argon bestimmt werden. Da Argon als einzelne Atome vorliegt handelt es sich bei diesen um die

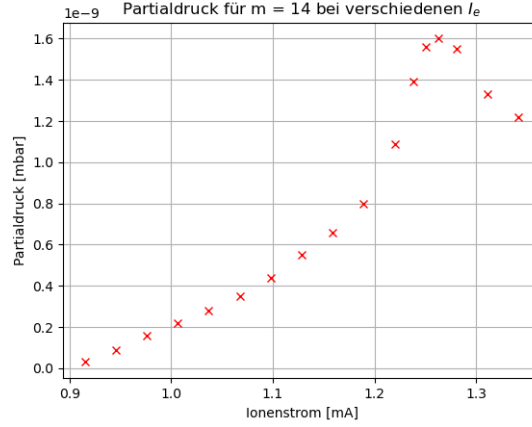


Abbildung 11: Partialdruck für $m = 14$ bei verschiedenen Elektronenströmen

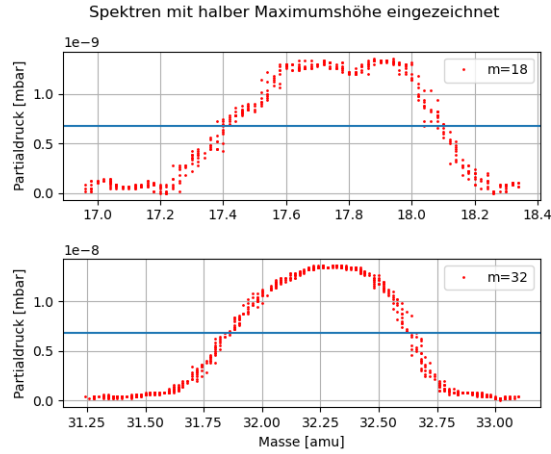


Abbildung 12: Spektren zur Berechnung des Auflösungsvermögens

Ionisierungsenergien. Es wird nun die Beschleunigungsspannung der Elektronen verstellt, und jeweils einmal bei $m = 40$ amu und $m = 20$ amu der Partialdruck aufgezeichnet. Die aufgezeichneten Graphen sind in Abb. 13 abgebildet. In rot sind die Werte zu sehen, an denen die Fits angesetzt werden. Diese wurden ausgewählt, indem man den linearen Bereich herauschneidet und jeweils den zwanzigsten Wert nimmt. Die resultierenden Fits sind in Abb. 14 zu sehen.

Aus diesen Fits werden mit $E = -\frac{b}{m}$ die Auftretensenergien bestimmt. Wir erhalten somit

$$E(A^+) = (51 \pm 11) \text{ eV}$$

$$E(A^{++}) = (56 \pm 9) \text{ eV}$$

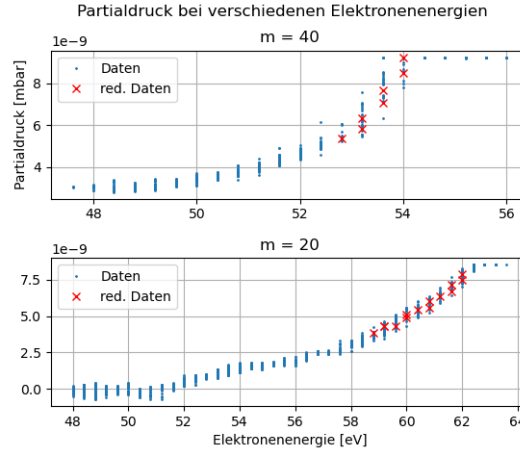


Abbildung 13: Partialdruck für $m = 40$ amu bei verschiedenen Elektronenenergien

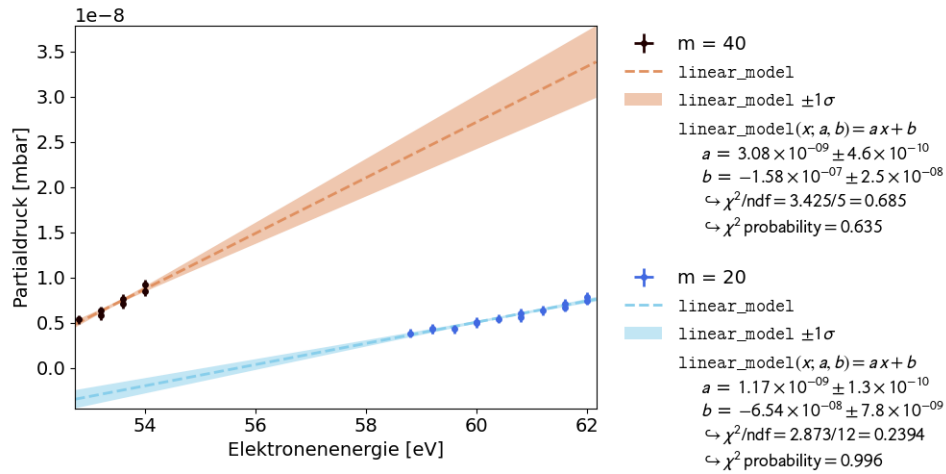


Abbildung 14: Fits an die linearen Bereiche der Partialdruckkurve

Im Vergleich mit den Literaturwerten [6] zeigt sich eine große Diskrepanz.

$$E(A^+) = 15.76 \text{ eV}$$

$$E(A^{++}) = 43.39 \text{ eV}$$

Dass die gemessenen Ergebnisse so stark abweichen resultiert wahrscheinlich aus eventuellen Berührungen des Massenspektrometers. Außerdem sind die gewonnenen Daten nur schwer auszuwerten, da das Oszilloskop zu empfindlich eingestellt war und somit die Datenpunkte bei höheren Partialdrücken fehlen.

2.3 Aufgabe 3: Dissoziationsenergien von Stickstoff

Abb. 15 zeigt 4 verschiedene Plots. Die linken und rechten beiden wurden jeweils bei gleichbleibender Masse, bei $m = 14$ amu respektive $m = 28$ amu, aufgenommen. Die oberen beiden zeigen den Partialdruck in Abhängigkeit von der Zeit, was auch genau das war, was auf dem Oszilloskop angezeigt wurde. Die unteren beiden dagegen zeigen den Partialdruck in Abhängigkeit von der Elektronenergie E_{el} , an diesen soll auch die Auswertung vorgenommen werden.

In den oberen beiden Plots sieht man 3 wichtige Abschnitte: den ersten Teil, wo noch nichts passiert, dann den mittleren Teil mit exponentiellem Anstieg bevor die Kurve dann im dritten Teil linear wird. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist auch schon während des Versuchs aufgefallen: leichte Berührungen des Aufbaus sind auf dem Oszilloskop sofort als Rauschen sichtbar. Im linken sieht man das rauschen gut bei etwa -5 s, im rechten bei etwa 10 s kurz vor dem Anstieg.

Die wichtigen Plots sind aber die unteren. Der Plan war, an diese je eine Gerade anzufitten, um die Auftrittsenergien von atomaren und molekularen Stickstoffionen zu extrapolieren. Für $m = 14$ amu könnte man einen Abschnitt finden, an den man eine Gerade legen könnte, das ist für $m = 28$ amu aber offensichtlich nicht der Fall, denn der Partialdruck ist zunächst konstant null ist und schießt dann plötzlich senkrecht nach oben. Aber auch wenn es eine sinnvolle Kurve gäbe, die Elektronenergien im Plot sind komischerweise niedriger als die, die wir im Versuch gemessen hatten. Es macht insofern wenig Sinn, hier zu versuchen, irgendetwas zu fitten. Es ist nach langer Reflexion nach wie vor unklar, woran es liegen kann, dass der Plot so ausfällt wie er es tut. Aufgetragen nach der Zeit sehen beide Plots nicht allzu schlecht aus, wenngleich der für $m = 28$ amu um einiges steiler ist.

2.4 Aufgabe 4: Quantitative Analyse

In Abb. 16 ist ein Raumluftspektrum zu sehen. Dieses soll verwendet werden, um die Luftzusammensetzung zu bestimmen. Man kann aber auf den ersten Blick schon sagen, dass dieses Spektrum nicht optimal dafür geeignet ist, obwohl es am Versuchstag auf dem Oszilloskop gar nicht so schlecht ausgesehen hat. Es werden daher die besseren und genaueren Teilspektren aus Abb. 10 zu Hilfe gezogen. Die Peaks in Abb. 16 werden ignoriert, lediglich der der Peak, der sich bei $m = 40$ amu (entspricht Argon) erahnen lässt, wird genutzt. Der Peak ist so schwach ausgeprägt, dass nicht klar ist, ob es sich hierbei nicht um eine zufällige Schwankung handeln könnte. Da er sich aber bei einer sinnvollen Masse befindet, wird er trotzdem mit berücksichtigt. Die Intensitäten sind wie folgt:

- Wasser (H_2O): $p(m = 18 \text{ amu}) \approx 1.32 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$
- Molekularer Stickstoff (N_2): $p(m = 28 \text{ amu}) \approx 8.56 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$
- Molekularer Sauerstoff (O_2): $p(m = 32 \text{ amu}) \approx 1.36 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$
- Argon (Ar): $p(m = 40 \text{ amu}) \approx 0.12 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$

Verlauf d. Partialdrucks bei fester Masse und variabler Elektronenergie

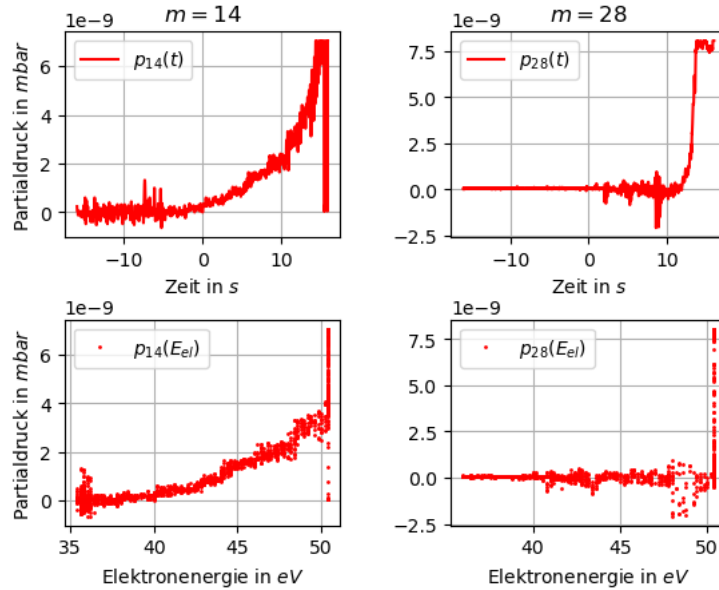


Abbildung 15: Plots zur Bestimmung der Dissoziationsenergien von Stickstoff

- Kohlenstoffdioxid (CO_2): $p(m = 44 \text{ amu}) \approx 4 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$

Die Summe der Partialdrücke ist entsprechend $p_{\Sigma} \approx 1.02 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$. Diese liegt aber noch eine ganze Größenordnungen unter dem Maximaldruck von $5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$.

Man kann nun über das Verhältnis der einzelnen Partialdrücke zur Summe der Partialdrücke die Anteile der Gase an der Luft bestimmen. Es wird zusätzlich mit den Literaturwerten (vgl. [7]) verglichen:

- H_2O : etwa 1.3% (Literaturwert: etwa 0.4%)
- N_2 : etwa 84.2% (Literaturwert: etwa 78.1% (Volumenanteil), etwa 75.5% (Massenanteil))
- O_2 : etwa 13.4% (Literaturwert: etwa 20.9% (Volumenanteil), etwa 23.1% (Massenanteil))
- Ar: etwa 1.2% (Literaturwert: etwa 0.9% (Volumenanteil), etwa 1.3% (Massenanteil))
- CO_2 : etwa 0.04% (Literaturwert: etwa 0.04% (Volumenanteil), etwa 0.06% (Massenanteil))

Die Werte liegen relativ nah bei den Literaturwerten. Stickstoff und Sauerstoff zeigen große relativen Abweichungen von ihren Literaturwerten, Wasser mit einem Anteil von etwa 3 mal dem Literaturwert mit die größte, wobei der Wasseranteil natürlich von der Luftfeuchtigkeit abhängt. Argon und Kohlenstoffdioxid sind, wie auch zu erwarten war, als Spurengase relativ schwach ausgeprägt, dafür aber sehr nah an ihren Literaturwerten dran. Man muss aber erwähnen, dass das Teilspektrum von Kohlenstoffdioxid in Abb. 10 sehr stark verrauscht ist, da die Intensitäten sehr gering sind. Wie Eingangs erwähnt ist auch der Argon-Peak nicht optimal.

Im großen und ganzen werden die Hauptbestandteile der Luft und ihre Anteile aber ziemlich gut abgebildet

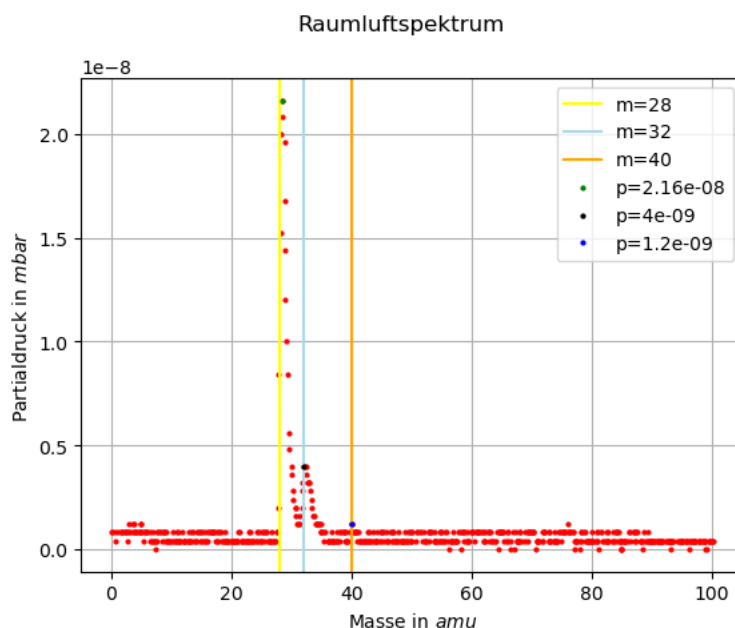


Abbildung 16: Raumluftspektrum zur Analyse der Luftzusammensetzung

2.5 Aufgabe 5: Qualitative Analyse

In Abb. 17 ist das Spektrum des zu bestimmenden Gases C_xH_y für die Elektronenergien $E = \{30 \text{ eV}, 60 \text{ eV}, 80 \text{ eV}, 90 \text{ eV}\}$ dargestellt. Das Spektrum für 60 eV lässt sich am besten auswerten, da die Peaks sehr sauber und gut ausgeprägt sind, daher ist dieses noch einmal allein größer dargestellt. Die eingezeichneten Linien erleichtern die Bestimmung der Massen, bei denen die Peaks auftreten. Diese Massen sind $m = \{15, 29, 39, 41, 44\}$ amu. Ein Blick in die Tabelle in Abb. 7, in der die Cracking-Pattern für viele verschiedene Stoffe aufgelistet sind, ergibt, dass es sich beim mysteriösen Gas um Propan, also C_3H_8 , han-

delt. Die beiden prominentesten Peaks bei $m = 29$ amu (Linie in blau) und $m = 44$ amu (Linie in schwarz) haben im Cracking-Pattern jeweils 100%, letzterer ist aber deutlich schwächer ausgeprägt als ersterer. Die restlichen Peaks haben im Cracking-Pattern einen zwar geringeren, aber nicht zu verachtenden Anteil. Tatsächlich war die Gasflasche im Versuchsraum auch mit Propan beschriftet, wodurch wir unser Ergebnis gut validieren können.

Bei dem Peak bei $m = 44$ amu handelt es sich wahrscheinlich um einfach ionisiertes Propan, da laut Cracking-Pattern das die Masse von Propan ist. Leider ist in der Tabelle nicht beschrieben, um welche Stoffe es sich bei den restlichen Massen handelt. Im Internet auf der im Literaturverzeichnis verlinkten Website ([5]) sind diese glücklicherweise beschrieben, es gibt tatsächlich aber sehr wenig Ressourcen im Internet diesbezüglich:

- $m = 15$ amu: Hierbei handelt es sich vermutlich um $[CH_3]^+$ (vgl. [5]), also um eine einfach ionisierte Methyl-Gruppe.
- $m = 29$ amu: Hierbei handelt es sich vermutlich um $[C_2H_5]^+$ (vgl. [5]), also um eine einfach ionisierte Ethyl-Gruppe.
- $m = 39$ amu und $m = 41$ amu: Laut der Website [5] können die Ionen der Massen 42 amu bis 37 amu durch sukzessiven Verlust jeweils eines Wasserstoffatoms, ausgehend von $[C_3H_7]^+$ mit $m = 43$ amu, entstehen. Dementsprechend handelt es sich hier vermutlich um die Ionen $[C_3H_3]^+$ respektive $[C_3H_5]^+$

Es fällt auf, dass sich die Bruchstückionen der Massen $m = 15$ amu und $m = 29$ amu gegenseitig ergänzen. Spaltet ein Elektron ein Propan-Molekül an der richtigen Stelle, können 2 Bruchstück-Moleküle entstehen, eine Methyl- und eine Ethyl-Gruppe, von denen jeweils eine einfach ionisiert wird und schließlich zum Peak im Massenspektrum beiträgt. Das andere Bruchstück geht verloren, da es nicht ionisiert wird.

Die Anregungsenergie beeinflusst die Intensitäten bei niedrigen Energien sehr stark, zu höheren Energien hin weniger. Der Sprung von 30 eV auf 60 eV zeigt den größten Unterschied: wird bei der niedrigen Energie noch ein Partialdruck in der Größenordnung 10^{-9} gemessen, ist er bei der höheren schon in der Größenordnung 10^{-7} . Die Peaks sind außerdem sehr ausgeprägt im Gegensatz zum verrauschten Spektrum bei 30 eV. Bei den beiden höchsten Energien steigt der Partialdruck noch einmal um eine Größenordnung, die Spektren sind aber nicht mehr so schön wie es bei 60 eV der Fall ist.

2.6 Aufgabe 6: Thermische Zersetzung

Zum Abschluss des Versuches soll die Zersetzungsenthalpie von Kalk bestimmt werden. Hierfür wird ein Tigel stark erhitzt, dass sich der darin befindliche Kalk zersetzt und anschließend der Partialdruck der gasförmigen Komponente bestimmt.

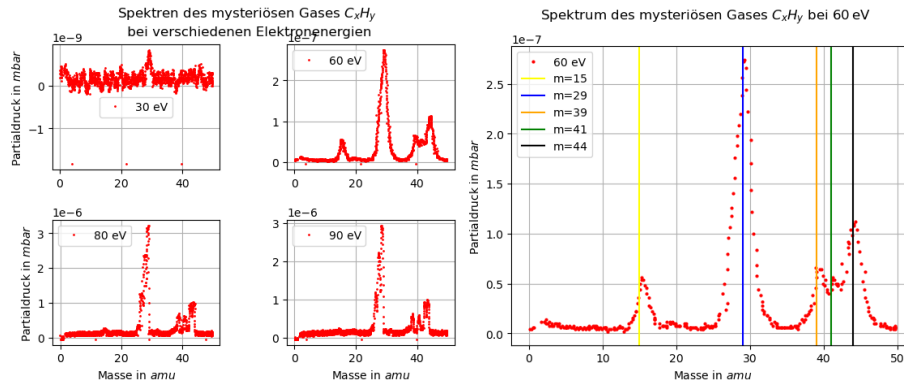


Abbildung 17: Spektrum des zu bestimmenden Gases C_xH_y für verschiedene Elektronenenergien

Anhand der Clausius-Clapeyron-Gleichung kann nun hergeleitet werden, dass gilt:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Wir tragen also den Logarithmus des gemessenen Partialdruckes über der inversen Temperatur auf und legen eine Gerade ein. Aus der Steigung dieser Geraden bestimmen wir dann die molare Zersetzungsenthalpie über $\Delta H = -m \cdot R$, wobei es sich bei R um die ideale Gaskonstante handelt.

In Abb. 18 sind die Messdaten und die eingepasste Gerade zu sehen. Wir erhalten das Ergebnis:

$$\Delta H = (71 \pm 4) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Da keine Literaturwerte für die Zersetzungsenthalpie vorhanden sind wird diese mit den Standardbildungsenthalpien berechnet [8]:

$$\Delta_f H(\text{CaCO}_3) = -1206.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_f H(\text{CaO}) = -634.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_f H(\text{CO}_2) = -393.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Somit ergibt sich der Wert:

$$\Delta H = 178.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Es ergibt sich eine große Abweichung zwischen unserem gemessenen Wert und dem Literaturwert, wobei diese doch in der gleichen Größenordnung liegen.

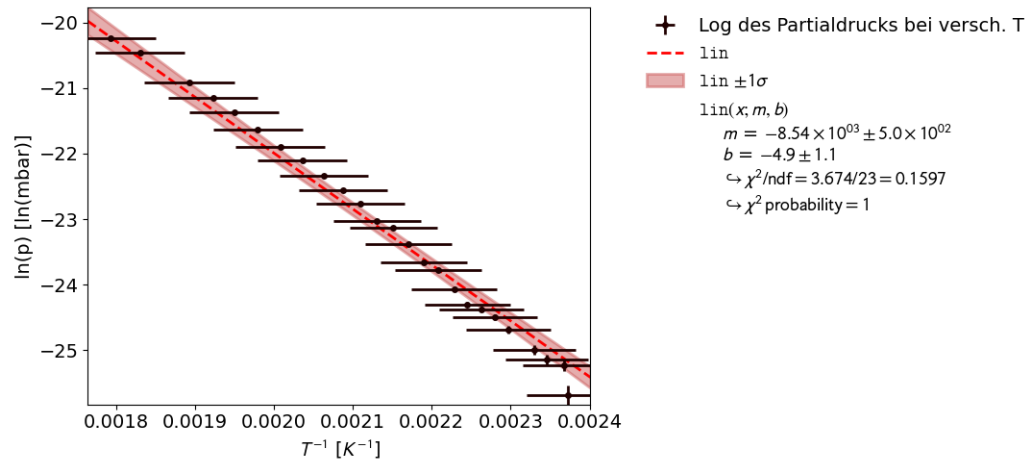


Abbildung 18: Partialdruck für $m = 40$ amu bei verschiedenen Temperaturen

Es ist im Nachhinein unsicher, ob bei einer Masse von 40 amu oder bei 44 amu gemessen wurde. Das wäre eine mögliche Erklärung, warum unser Messerergebnis derart falsch ist.

3 Literatur

Literatur

- [1] Literatur zu Massenspektrometer in ILIAS
- [2] <https://de.wikipedia.org/wiki/Drehschieberpumpe> (zuletzt abgerufen am 29.10.24)
- [3] <https://de.wikipedia.org/wiki/Turbomolekularpumpe> (zuletzt abgerufen am 29.10.24)
- [4] <https://de.wikipedia.org/wiki/Ionisations-Vakuummeter> (zuletzt abgerufen am 29.10.24)
- [5] <https://www.docbrown.info/page06/spectra/propane-ms.htm> (zuletzt abgerufen am 15.11.24)
- [6] <https://de.wikipedia.org/wiki/Argon> (zuletzt abgerufen am 15.11.24)
- [7] <https://de.wikipedia.org/wiki/Luft> (zuletzt abgerufen am 16.11.24)
- [8] https://homepages-fb.thm.de/hoeppe/Tabellen_PC/F_Standardenthalpien_entropien.pdf (zuletzt abgerufen am 25.11.24)