

"30 "31 "32 "33 "3B "3C "3D "01 "02 "10 "03 "04 "11 "3E "3F "1D "18 "23  
"16 "72 "73 "74 "75 "76

# Ba7-Quadrupol-Massenspektrometer

Versuchsprotokoll von

**Maria Bentert, Konstantin Bernhardt, Benedict Steil**

22.11.2024

Tutor: Kati Hubmann

**Fortgeschrittenen-Praktikum, WS 2024/2025**

**Berlin, 22.11.2024**

Freie Universität Berlin

Fachbereich Physik

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Ionenquelle . . . . .	7
2.2 Quadrupol . . . . .	8
2.3 Detektor . . . . .	13
2.4 Vakuumtechnik . . . . .	13
2.4.1 Membranpumpe . . . . .	14
2.5 Turbomolekularpumpe . . . . .	15
2.6 Drehschieberpumpe . . . . .	16

2.7 Kaltkatoden-Vakuumeter . . . . .	17
<b>3 Aufbau und Durchführung</b>	<b>18</b>
<b>4 Fragmentspektrum von Argon</b>	<b>22</b>
<b>5 Fragmentspektrum von Aceton</b>	<b>23</b>
<b>6 Fragmentspektrum von Ethanol</b>	<b>25</b>
<b>7 Fragmentspektrum von Luft</b>	<b>27</b>
<b>8 Vergleich verschiedener Auflösungen</b>	<b>27</b>
<b>9 Vergleich verschiedener Beschleunigungsspannungen</b>	<b>33</b>
<b>10 Diskussion</b>	<b>36</b>
10.0.1 Fragmentspektrum Argon . . . . .	36
10.0.2 Fragmentspektrum Acetol . . . . .	36
10.0.3 Fragmentspektrum Ethanol . . . . .	36
10.0.4 Fragmentspektrum Luft . . . . .	36
10.0.5 Vergleich verschiedener Beschleunigungsspannungen . . . . .	36

## Abstract

Es wird ein Quadrupol-Massenfilter verwendet, um die Zusammensetzung verschiedener Gase und der Gasmischung, welche Luft darstellt, aus verschiedenen ionischen Fragmenten zu bestimmen. Es wird durch zweimaliges Fluten möglichst reines Gas in den Rezipienten gegeben, in welchem, durch steten Gas-Zufluss, der Druck im Bereich von  $10^{-5}$  mbar gehalten wird. Als zu untersuchende, einelementige Gase werden Argon, Aceton und Ethanol gewählt. Luft wird direkt aus der Umgebung um den Aufbau in das System gelassen. Zwischen den Messungen wird der Rezipient, mithilfe einer Membran- und einer vorgeschalteten Turbomolekularpumpe (1500 Hz), auf Vakuumdrücke im Bereich von  $10^{-7}$  mBar gebracht. Je nach Signalstärke wird der niedrigste, durch Ionen am Detektor ausgelöste und in der Messung berücksichtigte Strom eingestellt, also die Empfindlichkeit des Detektors, so dass die Intensitätspeaks im Aufnahmeprogramm LabView sinnvoll über dem Masse-Ladungs-Verhältnis dargestellt werden. Das heißt alle Peaks sind als solche zu erkennen und werden noch vollständig im Diagramm dargestellt (nicht abgeschnitten, bei einer Maximalhöhe in den y-Werten).

Um das Spektrum lückenlos aufzuzeichnen, werden während der Messung die Spannungswerte  $U$  und  $V$  variiert, dass sich die Arbeitsgerade in automatisch calibrierter (in der letzten Aufgabe manuell konstant eingestellter) Auflösung (bei gleich bleibendem  $\Delta m$ ) verschiebt, dass alle relevanten Massen einzeln in dieser Auflösung den Quadrupol passieren können, um deren Vorkommen im Analyten zu messen.

Die Intensitäten, also das Vorkommen, der einzelnen Ionen mit bestimmten Massen wird aufgetragen in einer gewissen Auflösung des Spektrometers, einstellbar in sechs Stufen. Kalibriert wird diese Auflösung vom Gerät selbst, so dass man die Peaks sinnvoll von einander und -dem Grundrauschen getrennt erkennt und sie lokalisieren kann, d.h. möglichst konkret einem x-Achsen-Wert zuordnen kann. Eine höhere Auflösung bedeutet konkret ein kleineres  $\Delta m$ , also, dass weniger Ionen zu dem Intensitätspeak, allgemeiner dem Detektorsignal, beitragen, da weniger Ionen durchkommen, da weniger Masse-Werten das Durchkommen möglich ist. Das bedeutet auch, dass (siehe Aufgabe 6) die Peaks niedriger, aber auch schmäler, also präziser werden. Das Calibrieren dient zur Vermeidung unnötiger Redundanz, d.h. die Peaks sollen möglichst schmal und präzise erkennbar sein, aber eben als Peaks erkennbar sein, dürfen also auch nicht zu niedrig werden, geschweige denn es sollen die Peaks der Fragmente niedriger Konzentration im Analyten nicht übersehbar klein werden. Nach der Aufnahme, werden die Intensitätswerte der y-Achse über die Gesamtintensität normiert und ihren äquivalenten Partialdruckwerten im Rezipienten zugeordnet. So werden die Ionen, bzw. Ionenfragmenten, in welche das Testgas, bzw. die einzelnen Moleküle bei der Ionisation zerfallen, zugeordnet zu ihren Masse-Ladungs-Werten. Die bei der Ionisierung entstandenen Mutterionen können weiter zu Tochterionen zerfallen, sogenannten Ionenfragmenten.

Diese werden in der Quanten-Massenspektroskopie (QMS) den unterschiedlichen gemessenen Massen zugeordnet. Diese Zuordnung lässt Rückschlüsse über das Ursprungsmolekül des Analyten ziehen und den spezifischen Zerfallsmustern und Fragmenten wohnt die Äquivalenz eines Fingerabdruckes zur Identifikation des Ursprungsmoleküles inne. Die Auflösungen des hier verwendeten Spektrometers, welche während der Messungen automatisch kalibriert werden, werden nach den Messungen ins Verhältnis gesetzt, in dem die Messungen an Luft bei unterschiedlicher, manuell eingestellter, Auflösung von 6 bis 2 stattfindet. Die Ergebnisgruppen werden zum Vergleich übereinander gelegt. Zudem wird das Verhalten der Auflösung des Spektrometers, respektive ihre Abhängigkeiten, insbesondere von der Beschleunigungsspannung der Ionen, untersucht.

# 1 Einleitung

Die Massenspektrometrie umfasst Methoden zur quantitativen, so wie qualitativen Analyse von Gasgemischen. Das Quadrupol-Massen-Spektrometer (QMS) ist in seinem Aufbau sehr kompakt und gehört den dynamischen Massenfiltern an, da die Filtermethode über den Quadrupol auf der Trägheit der schwereren Teilchen beruht und die stoßfreien Bewegung dieser im Vakuum. So werden Profile der Zusammensetzung der untersuchten Gemische, so wie ihres Ionisationsverhaltens erstellt. Konkret werden Argon, Aceton und Ethanol in dieser Hinsicht untersucht. Es werden vollständige Massenspektren aufgenommen und die Intensitätspeaks den Fragmenten zugeordnet, dass man Aussage über die Zusammensetzung der Moleküle treffen kann. Außerdem wird das Gerät untersucht auf Abhängigkeiten der Auflösung des Massenspektrometers, welches an Luft als Analyt geschieht.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Ionenquelle

Die Ionenquelle an einem Massenspektrometer findet ihre Aufgabe in der Ionisierung der Moleküle des untersuchten Gases und dem Richten und Skalieren derer Bewegung auf die Symmetriearchse des Quadrupoles. So werden, im Vakuum des Rezipienten (siehe Aufbau und Durchführung), mit einer Glühkathode, bei Spannung  $U_{KA}$ , Elektronen emittiert. Dieser Vorgang führt zu einer gewissen Druckerhöhung im Rezipienten. Die freigesetzten Elektronen werden zu der, in Abb. 1 als W gekennzeichneten Wehnelt-Elektrode hin beschleunigt oder abgebremst. Je nachdem wie viel kinetische Energie die Elektronen bekanntermaßen unmittelbar nach der Glühemission haben, wird das Potential des Formationsraumes (FR und  $U_{FR}$ ) und jenes der Wehnelt-Elektrode eingestellt, so dass die Elektronen von der Wehnelt Elektrode fokussiert werden und mit der richtigen Energie in den Formationsraum eintreten, d.h. zu diesem hin beschleunigt (wie in Abb.1) oder abgebremst werden. Die kinetische Energie der Elektronen soll den Betrag der Ionisierungsenergie des Untersuchungsgases so erreichen, dass die Moleküle, des Analyten, durch Elektronenstöße einfach ionisiert werden. Wobei die Mutterionen aufgrund von Instabilität in Tochterionen zerfallen (können), diese werden auch als Ionenfragmente bezeichnet. Aus dem Formationsraum werden die Ionen und Ionenfragmente, zu der Eintrittsblende hin beschleunigt, um dann auf das Feldachsenpotential nochmal gebremst oder beschleunigt zu werden und so in das hyperbolische Feld des Quadrupols einzutreten. Die Eintrittsblende beschleunigt die positiven Ionen mit einer negativen Ladung, so wie sie beträgt, dass Elektronen zu dem Quadrupol gelangen. Der Betrag des Feldachsenpotentials wird eingestellt, dass die Ionen, bzw. Ionenfragmente mit der richtigen Geschwindigkeit, um optimale Messung zu ermöglichen, in Richtung der Symmetriearchse der Quadrupole geführt werden.

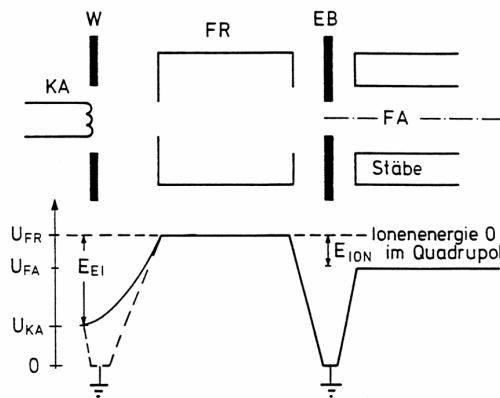


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Ionenquelle und Potentialverhalten an den Bauteilen.[9]

## 2.2 Quadrupol

Der Quadrupol des QMS besteht aus vier metallischen Stäben, welche alle den selben Abstand zur Symmetriearchse/Mittelachse, parallel zu den Stäben verlaufend, besitzen (siehe Abb.2). Diese Stäbe stellen die vier elektrischen Pole dar, in dem die jeweils nach der Symmetriearchse gegenüberliegenden Stäbe gleich und die anderen beiden umgekehrt gerichtet gleich geladen werden.

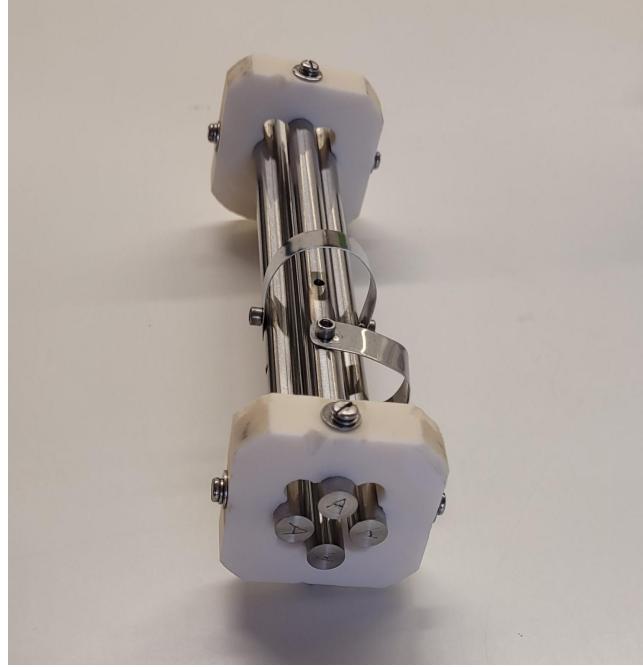


Abbildung 2: Ausgebauter Quadrupol. Wird so in dem QMS-Aufbau verwendet.[10]

Diese Anordnung erzeugt ein hyperbolisches Feld (siehe Abb.3), welches einem hyperbolischen Potential zugrunde liegt. Denn das allgemeine Quadrupolpotential:

$$\phi = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^5} \sum_{i,j=1}^3 r_i Q_{ij} r_j \quad (1)$$

kann nahe um das Zentrum, die Symmetriearchse, des Quadrupoles genähert dargestellt werden. So wird über geeignete Voreinstellung, dass der Quadrupoltensor  $Q_{ij}$  eine Diagonalmatrix wird, kann man die Summe darstellen durch:

$$\sum_{i,j=1}^3 r_i Q_{ij} r_j = (Q_{xx}x^2 + Q_{yy}y^2 + Q_{zz}z^2) \quad (2)$$

Es wird außerdem der Faktor  $\frac{1}{r^5}$  in naher Umgebung des Zentrums des Quadrupoles irrelevant, in dem dieser als konstant angenommen werden kann. So wird durch die geeignete Wahl von Konstanten  $\phi_0$  und  $r_0$  und mit ( $Q_{xx} \propto \alpha \frac{\phi_0}{2r_0^2}$ ;  $Q_{yy} \propto \beta \frac{\phi_0}{2r_0^2}$ ;  $Q_{zz} \propto \gamma \frac{\phi_0}{2r_0^2}$ ) das

Potential im Quadrupol, nahe der Symmetriearchse zu:

$$\phi \approx \frac{\phi_0}{2r_0^2}(\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2) \quad (3)$$

Legt man die Symmetriearchse des Quadrupoles nun im Bezugssystem auf die y-Achse, so fällt, aufgrund der Symmetrie, die y-Abhängigkeit weg ( $\phi = \frac{\phi_0}{2r_0^2}(\alpha x^2 + \gamma z^2)$ ). Mithilfe der Poisson-Gleichung ( $\Delta\phi = \frac{\rho}{\epsilon_0}$ ) findet sich, im Fall des ladungsfreien Raumes, wie im Inneren des Quadrupoles (QP), die Laplace-Gleichung ( $\Delta\phi = 0$ ). So ist  $\alpha = -\gamma$  und wird, als reiner Verhältnisfaktor zwischen dem Potentialverhalten auf der x- und auf der z-Achse, wegen der Äquivalenz des Verhaltens auf den Achsen, als 1 gewählt. Also  $\alpha = -\gamma = 1$ , so dass:

$$\phi = \frac{\phi_0}{2r_0^2}(x^2 - z^2) \quad (4)$$

Legt man nun eine Gleichspannung  $U$ , respektive zeitlich konstante Spannung, zwischen den benachbarten Polen an, dass diese konstant gleich geladen sind, respektive das Potential  $\pm \frac{\phi}{2}$  besitzen (siehe Abb. 3), so ist  $\phi_0 = U$  und

$$F_x = qE_x \quad (5)$$

mit  $E_x = -\partial_x\phi$ , dass

$$F_x = -\frac{q\phi_0}{r_0^2}x \quad (6)$$

und analog

$$F_z = \frac{q\phi_0}{r_0^2}z \quad (7)$$

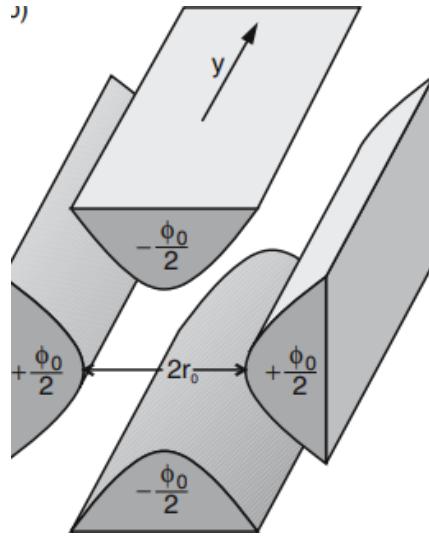


Abbildung 3: Potentiale auf den Quadrupolen aufgrund der angelegten Spannung, mit einem Abstand  $r_0$  der Pole zu der Symmetrieachse.[11]

So erhält man eine rücktreibende Kraft auf die z-Achse und eine forttriebende Kraft von der x-Achse. Also sind, je nach Masse der geladenen Teilchen, überhaupt nur stabile Bahnen in x-Richtung möglich. Um die Bahnen auch in z-Richtung zu stabilisieren, werden die benachbarten Pole mit gewisser Periode ( $\omega$ ) umgekehrt, d.h. zwischen den benachbarten Polen liegt nun eine Wechselspannung ( $V \cos(\omega t)$ ) an, so dass  $\phi_0 = U + V \cos(\omega t)$  (siehe Abb. 5). Also wechseln die rücktreibende- und forttriebende Kraft zwischen den Achsen und so lassen sich, je nach Trägheit, d.h. nach Masse, d.h. nach Ausmaß, in welchem das Teilchen auf die Richtungsänderung der Kraft reagiert, die Bahnen der Teilchen für den vollständigen Durchlauf vollständig stabilisieren oder eben nicht. Es kommen also nur Teilchen bestimmter Masse bei selber Ladung durch den Quadrupol hindurch bis zu dem Detektor dahinter, geraten also nicht an die Pole. Zur Normierung dient, dass das Massen-Ladungs-Verhältnis betrachtet wird und nicht die reine Masse.

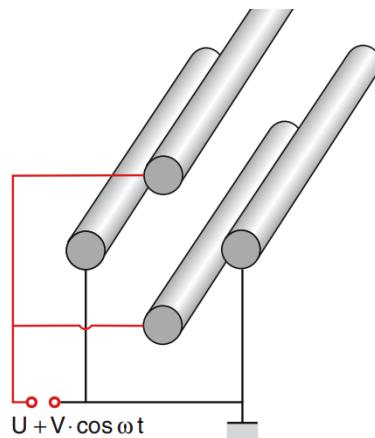


Abbildung 4: Schaltung der angelegten Wechselspannung an den Polen.[11]

Die Bewegung der Teilchen im Quadrupol lassen sich nun über die Newton'schen Bewegungsgleichungen herleiten:

$$m\ddot{x} = -\frac{q}{r_0^2}(U + V \cos(\omega t))x \quad (8)$$

$$m\ddot{z} = \frac{q}{r_0^2}(U + V \cos(\omega t))z \quad (9)$$

Mit der Einführung von drei dimensionslosen Parametern:

$$a = \frac{4qU}{mr_0^2\omega^2} \quad (10)$$

$$b = \frac{2qV}{mr_0^2\omega^2} \quad (11)$$

$$\tau = \frac{1}{2}\omega t \quad (12)$$

werden die Newton'schen Differentialgleichungen in die Mathieu'schen DGL überführt.

$$\frac{dx^2}{d\tau^2} + (a + 2bcos(2\tau))x = 0 \quad (13)$$

$$\frac{dz^2}{d\tau^2} - (a + 2bcos(2\tau))z = 0 \quad (14)$$

Dabei ist  $a$  das doppelte Verhältnis der potentiellen Energie ( $U$ ) zur kinetischen Energie ( $\frac{mv^2}{2} = \frac{mr_0^2\omega^2}{2}$ ) der Schwingung mit Amplitude  $r_0$  im Gleichspannungsfeld und  $b$  ist das Verhältnis der potentiellen Energie der Schwingung zu der kinetischen Energie im Wechselspannungsfeld. Je nach größer dieser beiden Parameter ( $a, b$ ) liefert die Bewegungsgleichung stabile oder instabile Lösungen. Hier bedeutet stabil, die Amplituden in x- und z-Richtung, der Schwingung der Ionen, sind begrenzt groß über die gesamte Länge des Quadrupoles und so gelangen die Ionen an den Detektor. Instabil heißt, die Amplitude in mindestens einer der beiden Richtungen wachsen exponentiell an, dass die Teilchen an die Elektroden geraten bevor die Länge dieser durchlaufen ist. Man kann die Wertebereiche der stabilen Lösungen in einem  $a$ - $b$ -Diagramm darstellen (siehe Abb. 5). Wobei in Abb. 6 der für diesen Versuch relevante Teil, das sogenannte Stabilitätsdiagramm, dieser Darstellung abgebildet ist, da nur in diesem Bereich die Lösungen in beide relevanten Richtungen stabil sind. Dieser Bereich ist, in Abb. 5 erkennbar, nochmal an der  $b$ -Achse gespiegelt vorhanden, allerdings besitzen die negativen  $a$ -Werte keinen physikalischen Sinn.

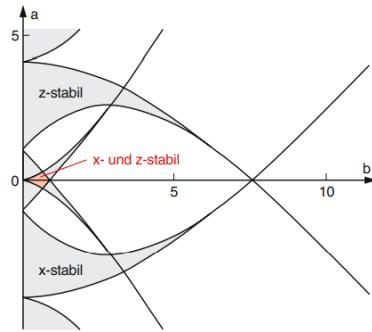


Abbildung 5: Gesamtkonzept des Stabilitätsdiagrammes. [11]

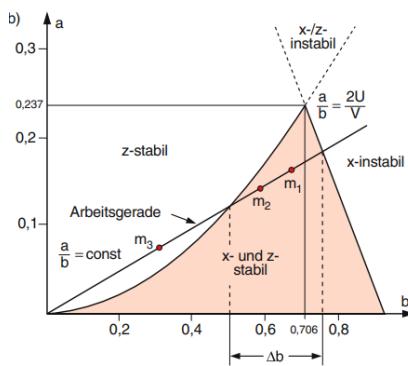


Abbildung 6: Relevanter Ausschnitt des Stabilitätsdiagrammes mit Beispielmassen ( $m_1 < m_2 < m_3$ ).[11]

Zu beachten ist, dass die Stabilitätsbereiche von  $a$  und  $b$  und nicht von den Anfangsbedingungen der Teilchen abhängen.  $a$  und  $b$  sind von der Masse abhängig, demnach kann man, durch geeignete Wahl der Parameter  $a$  und  $b$ , nur eine gewisse Masse den Quadrupol passieren kann (siehe Abb. 6). Wird nun die Amplitude der Wechselspannung ( $V$ ) und die Gleichspannung ( $U$ ) fest gehalten, liegen alle möglichen Massen auf der Arbeitsgeraden ( $\frac{a}{b} = 2\frac{U}{V}$ ), wie in Abb. 6). So ist es möglich durch die Wahl der Spannungsamplituden den Bereich der passierenden Massen ( $\Delta m$ ) anzupassen. So kann man die Steigung der Arbeitsgeraden so einstellen, dass die gerade die Spitze des stabilen Bereiches durchläuft und demnach ein sehr kleines  $\Delta m$  gewährleisten. Dieses  $\Delta m$  ist die Auflösung des QMS, diese ist einstellbar am Gerät, in dem man zwischen sechs Stufen der Auflösung unterscheidet, während höhere Auflösung ein kleineres  $\Delta m$  bedeutet. Allerdings überlässt man die Wahl der Auflösungsstärke meist der automatischen Calibrierung des Gerätes, dass man die Peaks sinnvoll von einander und -dem Grundrauschen trennen kann und sie lokalisieren kann, d.h. möglichst konkret einem x-Achsen-Wert zuordnen kann. Eine höhere Auflösung bedeutet konkret ein kleineres  $\Delta m$ , also, dass weniger Ionen zu dem Intensitätspeak, allgemeiner dem Detektorsignal, beitragen, da weniger Ionen durchkommen, da weniger Masse-Werten das Durchkommen möglich ist. Das bedeutet auch, dass (siehe Abschnitt 8) die Peaks niedriger,

aber auch schmäler, also präziser werden. Das Calibrieren dient zur Vermeidung unnötiger Redundanz, d.h. die Peaks sollen möglichst schmal und präzise erkennbar sein, aber eben als Peaks erkennbar sein, dürfen also auch nicht zu niedrig werden, geschweige denn es sollen die Peaks der Fragmente niedriger Konzentration im Analyten nicht übersehbar klein werden.

Dieses  $\Delta m$ , d.h. eine Auflösung, wird nun konstant gehalten für den Messvorgang an einem Analyten. Das heißt die  $U$ - und  $V$ -Spannungswerte müssen so variiert werden, vom Gerät, dass die Steigung der Arbeitsgeraden als ( $\Delta m = \text{const.}$ ) gewährleistet, während die Arbeitsgerade durch die Variation der  $U$ - und  $V$ -Werte verschoben wird, dass die Ionen/Ionenfragmente aller relevanter Massen einmal für die manuell eingestellte Zeit in  $\frac{\text{s}}{\text{amu}}$  den Quadrupol passieren können.

### 2.3 Detektor

Den Quadrupol passierende Ionen/Ionenfragmente führen, in dem trichterförmigen Detektor (siehe Abb. 7), zu einer Kettenreaktion. In dem die auf die Cäsiumbeschichtung treffenden Teilchen die Eigenschaft des Cäsiums, als Element mit der niedrigsten Ionisierungsenergie, ausnutzen, werden von jedem auftreffenden Teilchen mehrere Elektronen gelöst, welche aufgrund der Bogenform wiederum durch Elektronenstoß-Ionisation weitere Elektronen lösen, welche zu einer Anode am Ende des Detektors hin bewegt werden. So sorgt jedes Ionenfragment für eine gewisse Stromstärke am Detektor, dass mehr Teilchen für eine größere Stromstärke sorgen. Um das Signal sinnvoll von dem Auftragungsprogramm LabView abbilden zu lassen, wird manuell die Empfindlichkeit an der Detektor-Messprogramm-Schnittstelle eingestellt. Das heißt die minimale Stromstärke, welche zu einer Abbildung im Programm führt wird eingestellt in Ampère.



Abbildung 7: Ausgebauter Detektor. Wird so in dem QMS-Aufbau verwendet.[10]

### 2.4 Vakuumtechnik

Um während der Messung einen Druck von ca.  $10^{-5}$  mBar im Rezipienten zu halten, laufen die Membran- und Turbomolekularpumpe dauerhaft am Rezipienten. Dieser Aufwand ist

nötig, um ungewollte Stöße und Reaktionen mit Teilchen im Volumen des Rezipienten und somit Verfälschungen der Messergebnisse zu vermeiden. Dies ist auch der Grund, weshalb Gase eher zu verwenden sind, als Aggregatzustände, welche eine kleinere freie Weglänge mit sich bringen. In dem die Turbomolekularpumpe vor die Membranpumpe geschaltet ist, wird der Nutzen der Turbomolekularpumpe erheblich verbessert, da die Turbomolekularpumpe nur funktioniert, wenn Teilchen in Richtung der ersten Rotoreinheit bewegt werden, respektive, würde die Impulsübertragung, auf welcher das Konzept der Turbomolekularpumpe basiert, ineffizienter ohne die nachgeschaltete Membranpumpe. Denn die nachgeschaltete Membranpumpe gewährleistet einen Molekularstrom in die gewünschte Richtung, aus dem Rezipienten in die Rotoreinheiten der Turbomolekularpumpe und immer zur nächsten Rotoreinheit durch die Turbomolekularpumpe hindurch.

Um die Reinheit des Gases als Analyt zu gewährleisten, läuft dauerhaft eine Drehschieberpumpe, welche vor und nach dem Messen den Zulauf zum Rezipienten möglichst von allem Restgas befreit.

Der Druck im Rezipienten wird mithilfe einer Kaltkatode gemessen.

#### 2.4.1 Membranpumpe

Die Membranpumpe hat im Wesentlichen zwei Vorgangsphasen, wovon sich die Eine als Saughub (Abwärtshub) und die Andere als Druckhub (Aufwärtshub) bezeichnen lässt. So werden (siehe Abb. 8) die Membranen (eine Arbeitsmembran und je nach Bedarf noch zusätzlich sichernde Dichtungsmembranen) mit einem Motor bewegt, dass das Volumen der Pumpkammer vergrößert (Saughub) und damit das ausschließlich nach Außen (bzgl. der Pumpkammer) öffnende Auslassventil geschlossen wird, während das ausschließlich nach innen öffnende Einlassventil geöffnet wird und Gas oder Fluid in die Pumpkammer gesaugt wird. In der Druckphase wird das Volumen der Pumpkammer verkleinert und somit das Medium durch das Auslassventil aus der Pumpkammer gedrückt.

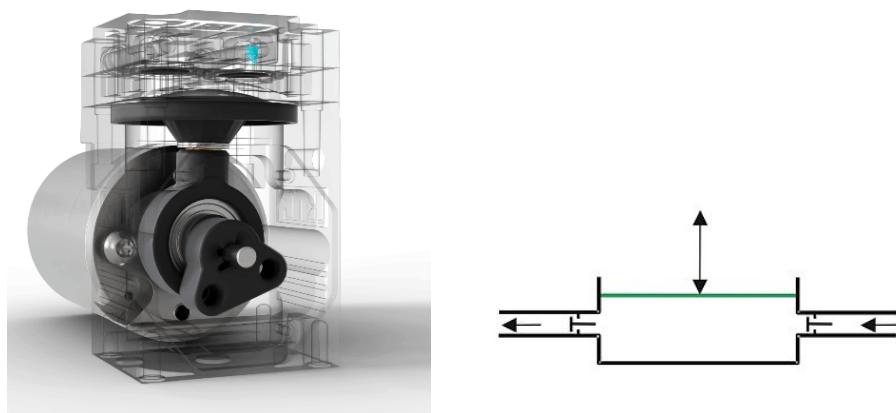


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Membranpumpe. [7][8]

Als nächste Begrenzung der Druckerzeugung fungiert bei der Membranpumpe offenkundig die Materialschwäche der Membran, soll heißen ihrer Reißfestigkeit und Elastizität.

## 2.5 Turbomolekularpumpe

Die Turbomolekularpumpe überträgt den Impuls ihrer Schaufeln auf die Teilchen, aufgrund der Neigung der Schaufeln (siehe Abb. 9) gerichtet aus dem Rezipienten hinaus, respektive in die Schaufeln der nächsten Rotoreinheit hinein. Damit der übertragenen Impuls in die Richtung aus dem Rezipienten heraus nicht verloren geht, werden die Rotordrehgeschwindigkeiten aufeinander abgestimmt und durch das Erzeugen eines Molekularstromes, in besagte Richtung, werden die Stöße aufgrund von Stau der Moleküle untereinander möglichst verhindert. Um Letzteres zu gewährleisten muss die mittlere freie Weglänge des Mediums größer sein als der Schaufelabstand.



Abbildung 9: Offene Seitenansicht einer Turbomolekularpumpe. [12]

Wie in Abb. 10 beschrieben, scheint das spezifische Saugvermögen einer jeden Turbomolekularpumpe zu konvergieren und ist insofern begrenzt. Eine frühere Begrenzung stellt außerdem die realistisch begrenzte Drehgeschwindigkeit der Rotoreinheiten.

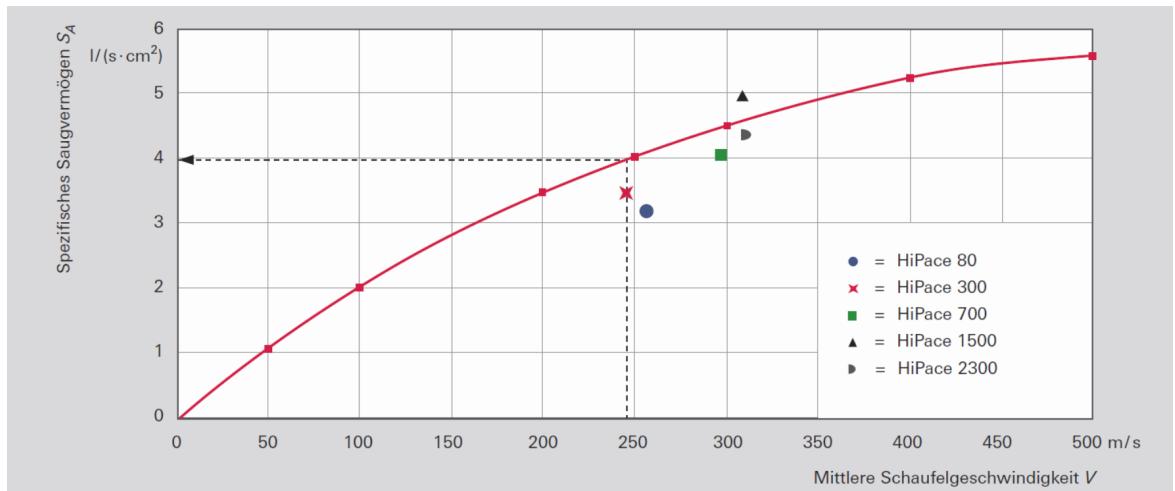


Abbildung 10: Spezifische Saugfähigkeit über der mittleren Schaufelgeschwindigkeit (für Stickstoff). Beispieldpunkte der angegebenen Beispelpumpen. Die rote Kurve fungiert als Auftragung eines vollständigen Beispielprofils. [13]

## 2.6 Drehschieberpumpe

Die Drehschieberpumpe gehört zu den ölabgedichteten Verdrängerpumpen. Das bedeutet sie arbeitet in drei Phasen, dem Ansaugen, dem Verdichten und dem Ablassen. Konkret werden, durch die Zentrifugalkraft und meist zusätzlich durch eine Feder zwischen den zwei Flügeln, die zwei im Rotor befestigten Flügel bei der Drehung des Rotors an die Pumpkammerwände gedrückt (siehe Abb. 11) und dort wird mithilfe des Öles abgedichtet und die Reibung auf ein Minimum gesenkt. Die Flügel komprimieren nun das Medium, aufgrund dessen Trägheit und erzeugen so ein Druckgefälle nach Außen, welches das ölabgedichtete Auslassventil öffnet und im Rückschluss, den Druck in der Pumpkammer wieder so weit senkt, dass erneut Moleküle durch das Einlassventil angesaugt werden. Das Auslassventil ist insofern ölabgedichtet, dass außen (bzgl. der Pumpkammer) vom Auslassventil eine kleine Menge Öl steht, welche die Umkehrbewegung der Moleküle in die Pumpkammer zusätzlich erschwert.

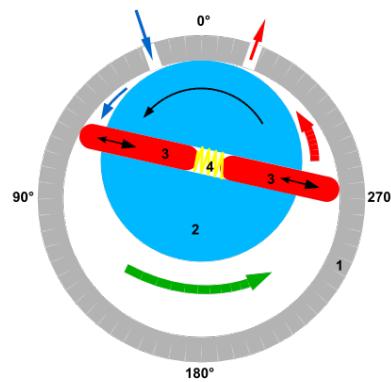


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Drehschieberpumpe im Querschnitt. [14]

Begrenzt wird der erzeugbare Unterdruck zunächst durch das Verdampfen des verwendeten Öles ab einem gewissen Unterdruck in der Pumpkammer.

## 2.7 Kaltkatoden-Vakuumeter

Zu erwähnen ist, folgende Vorgänge, im Rahmen des Kaltkatoden-Vakuums, respektive dessen Messzelle, fallen in keiner Weise mit den zuvor beschriebenen Vorgängen im und um den Quadrupol zusammen. Die Moleküle im Rezipienten werden durch vorandene Elektronen ionisiert. Diese werden zwischen Anode und Katode beschleunigt und um die Stoßwahrscheinlichkeit zu erhöhen, mithilfe eines lokalen Magnetfeldes und damit der Lorentzkraft auf Spiralbahnen geführt. Es bildet sich ein druckabhängiger Entladungsstrom, dass weniger Elektronen pro Zeit die KAtode erreichen. Die Genauigkeit solcher Ionenvakuummeter und speziell des Kaltkatoden-Vakuums, ist allerdings stark eingeschränkt. So durch die Kalibrierung, da ein jedes Gas zu unterschiedlichen Druckanzeigen in bestimmtem Bezug zum realen Druck führen. D.h. z.B. Helium liefert einen niedrigeren Druckwert, als Stickstoff in der selben Kalibrierung des Gerätes. Es werden die meisten Geräte auf Stickstoff kalibriert. Weitere Ungenauigkeiten treten an der Höchstgrenze der Messkapazität des Kaltkatoden-Vakuums ( $10^{-2}$  mBar) auf. Dort geht der Ionenstrom in eine Glimmentladung über, welche Druckunabhängig ist und demnach keine aussagekräftigen Werte liefern kann. Zusätzlich kommt es teils, durch Ionenaufschlag-, zu Materialabschlag an der Katode. Dadurch entsteht eine stärkere Getter-Wirkung der Katode, also ein vermehrtes halten von Ionen an der Kathodenoberfläche, dass der Druck in der Messzelle dadurch geringer werden kann als jener zu Messende in dem Rezipienten.

### 3 Aufbau und Durchführung

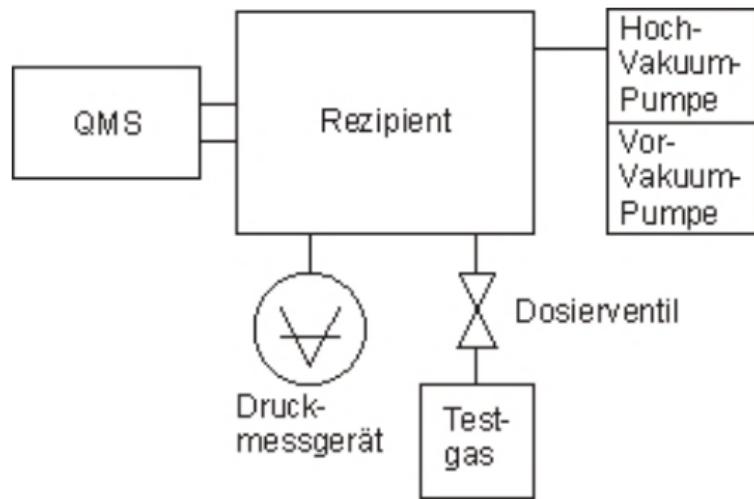


Abbildung 12: Skizzenhafte Darstellung des Versuchsaufbaus ohne die Mess- und Kontrollvorrichtungen. [9]

Um die Wahrscheinlichkeit auf Stöße der Teilchen im Rezipienten und damit im QMS im Rezipienten (siehe Abb. 14) zu minimieren, laufen Dauerhaft die Membranpumpe und die Turbomolekularpumpe (1500 Hz). Dieser Druck im isolierten Rezipienten, der Vakuumkammer, in welcher das QMS, die Ionenquelle und das Druckmessgerät bestehen, wird vor in Betriebnahme auf ( $10^{-7}$  mBar). Der Druck **während** jeder Messung soll konstant auf ( $10^{-5}$  mBar) bleiben. Dazu wird zunächst die Glühemission der Ionenquelle eingeschaltet (siehe rötliches Licht in Rezipienten Abb. 13), welche zu einer gewissen Druckerhöhung auf ca. ( $10^{-6}$  mBar), im Verbund mit den arbeitenden Vakuumpumpen, führen. Das Dosierventil wird zur Messung geöffnet und so weit offen gelassen, dass der Zulauf des Testgases (siehe auch Abb. 13) konstant bleibt und in Kombination mit den laufenden Vakuumpumpen für einen konstanten Druck während der Messung von ( $10^{-5}$  mBar) sorgt. In Abb. 12 soll der Rezipienten-Inhalt und die angeschlossenen Pumpen verdeutlicht werden in dem verwendeten Aufbau liegen das Druckmessgerät und das QMS in dem Rezipienten. Der Druck wird dauerhaft aktuell bestimmt, durch Ablesen an der Messvorrichtung (siehe auch Abb. 15). Dieser Wert wird ermittelt über ein Kaltkatoden-Vakuummeter im Rezipienten.

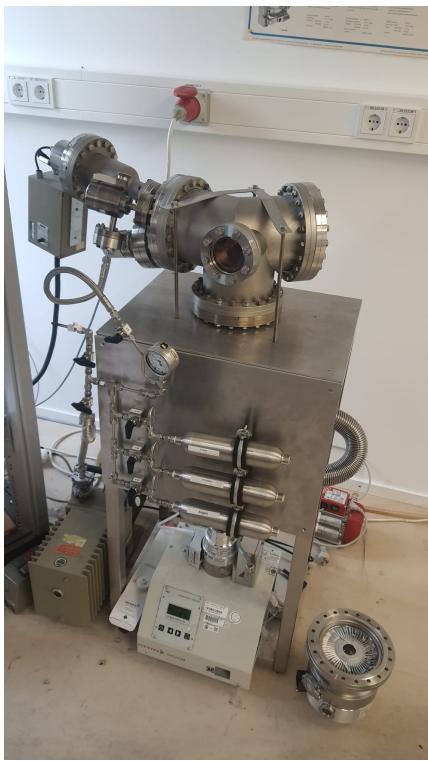


Abbildung 13: Photographische Darstellung des Versuchsaufbaus ohne die Mess- und Kontrollvorrichtungen. [10]

An den Zulauf, abgeschlossen von der Ionenquelle im Rezipienten (Abb. 13), wird die Drehschieberpumpe zugeschaltet um, vor dem 1. und nochmal dem 2. Fluten mit dem Analyten, den Zulauf möglichst völlig frei von Restbeständen zu machen.

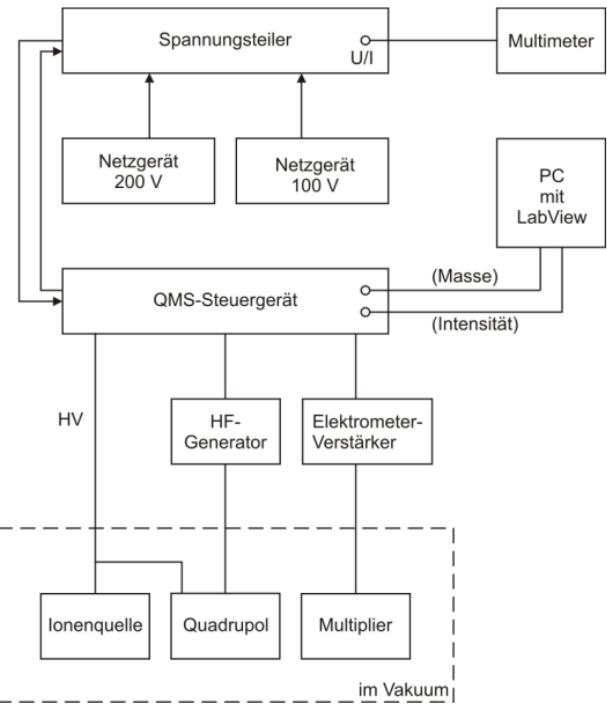


Abbildung 14: Skizzenhafte Darstellung des Gesamtaufbaus. [9]

Die Mess- und Kontrollvorrichtungen in Abb. 15 sind wie in Abb. 14 an den Rezipientenaufbau geschaltet. So wird die Aufnahme der Messungen, also auch die sukzessive Variation der  $U$  und  $V$  (siehe 2.2), automatisiert und die Abbildung dem LabView programm überlassen, während der Emissionsstrom in der Ionenquelle, zu der Glühemission bei 0.2 mA.

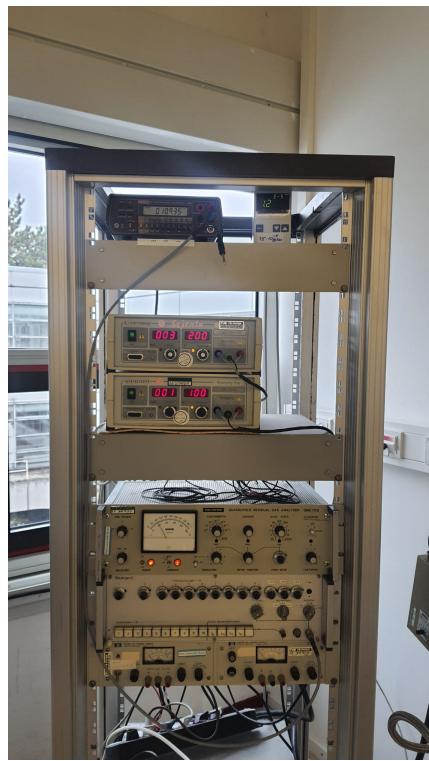


Abbildung 15: Photographische Darstellung der Mess- und Kontrollvorrichtungen. [10]

An der Ionenquelle werden die Potentiale festgestellt. Des Formationsraumes auf  $U_{FR} = 113$  V, der Katode auf  $U_{KA} = 0$  V und der Feldachse auf  $U_{FA} = 106$  V (siehe Abb. 1). Wobei  $U_{FA}$  in Abschnitt 9 variiert wird.

## 4 Fragmentspektrum von Argon

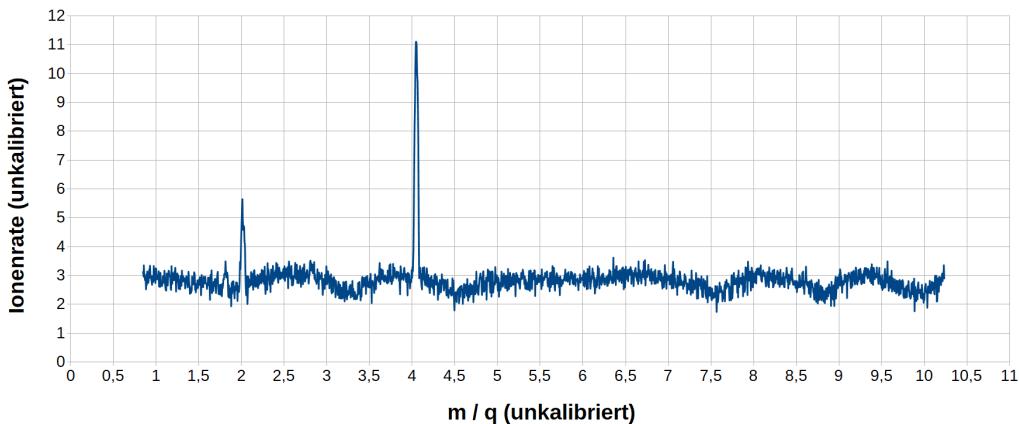


Abbildung 16: Argon (Rohdaten)

Abbildung 7 zeigt einen Plot der Datenpaare, wie das Labview-Programm sie generiert hat. Sie zeigt zwei Peaks. Der rechte Peak gehört zu dem Fragment mit dem größten Masse-Ladungs-Verhältnis, also zu  $\text{Ar}^+$ . Da der Atomkern des Edelgases Argon nicht durch einfache Elektronenbeschuss geteilt werden kann, muss der linke Peak zu  $\text{Ar}^{2+}$  gehören. Die beiden Peaks sind also bei  $m/z = 40u$  ( $\text{Ar}^+$ ) und  $m/z = 20u$  ( $\text{Ar}^{2+}$ ) zu erwarten, wobei  $z := q/e$  die Anzahl an fehlenden Elektronen ist. Im Diagramm liegen die Peaks dagegen bei 4,05 und 2 Skalenteilen. Die horizontale Achse muss also kalibriert werden. Dazu ist lediglich eine Multiplikation mit dem Faktor 9,9 erforderlich, eine Nullpunktverschiebung gibt es nicht. Dagegen ist offensichtlich der Nullpunkt der vertikalen Achse verschoben, denn außerhalb der Peaks gibt es keine Fragmente. Die beiden Korrekturen führen zu der blauen Kurve in Abbildung 8.

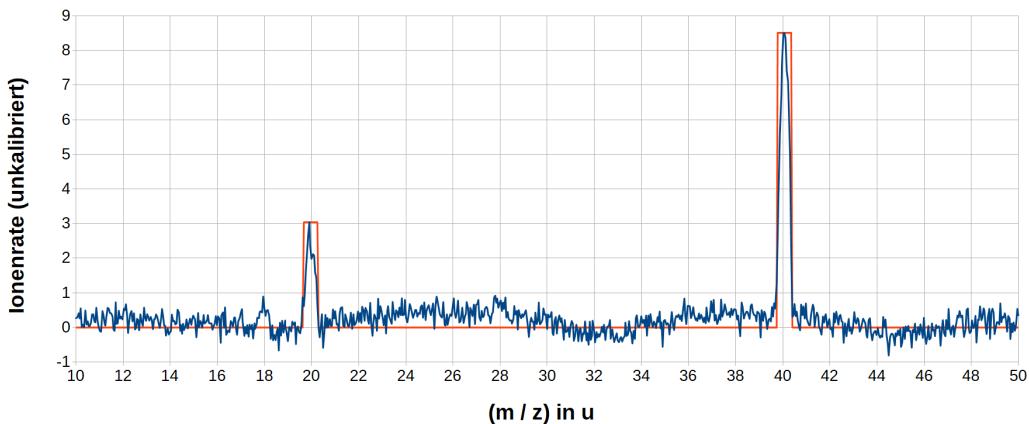


Abbildung 17: Argon (Nullpunkt Y und Kalibrierung X korrigiert)

Für die geforderte Kalibrierung der vertikalen Achse ist folgende Überlegung anzustellen:

len: Eine direkte Umrechnung der Ionenintensitäten auf Partialdrücke ist nicht möglich, da z.B. die Ionisierungsrate nicht bekannt ist. Es ist aber plausibel anzunehmen, dass die Gesamtzahl an registrierten Ionen proportional ist zur Anzahl der Atome bzw. Moleküle im Formationsraum, damit also auch zum Gasdruck im Formationsraum. Ein Maß für die Anzahl an registrierten Ionen pro Fragment ist die Höhe des zugehörigen Peaks, es besteht also ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Peakhöhe und dem Partialdruck des Fragments. Dann muss aber die Summe aller Peakhöhen im gleichen Verhältnis zum Gesamtdruck des Gases im Formationsraum stehen, sodass eine Kalibrierung der vertikalen Achse durch Multiplikation mit dem Faktor  $\frac{p}{S}$  (p: Gasdruck, S: Summe der Peakhöhen) vorgenommen werden kann. Zu diesem Zweck wurden in Abbildung die beiden Peaks identifiziert (rote Kurve). Die Peakhöhen wurden nicht aus dem Diagramm, sondern direkt aus den Messwerten entnommen und addiert ( $S = 11,55$ ). Mit dem gemessenen Gasdruck  $p = 0,71 \text{ mPa}$  ergibt sich schließlich Abbildung 9:

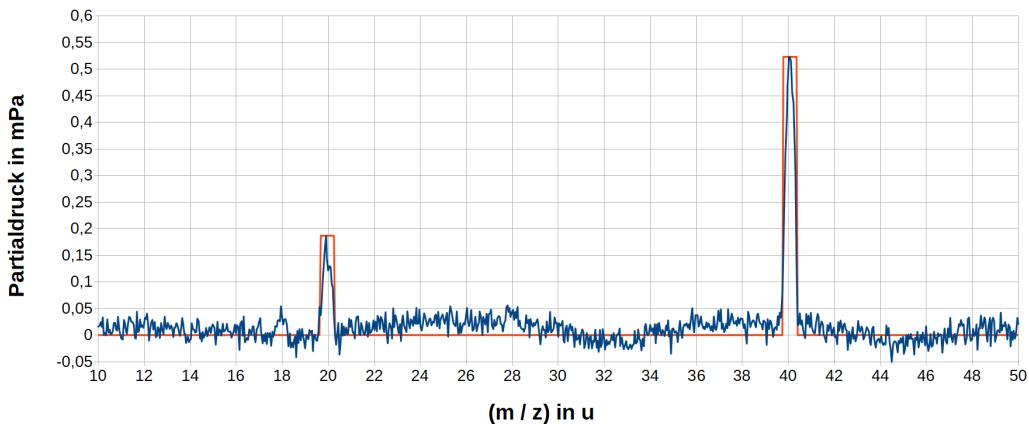


Abbildung 18: Argon (vollständig kalibriert)

## 5 Fragmentspektrum von Aceton

Die Messung mit Aceton wurde ebenso durchgeführt wie die mit Argon.

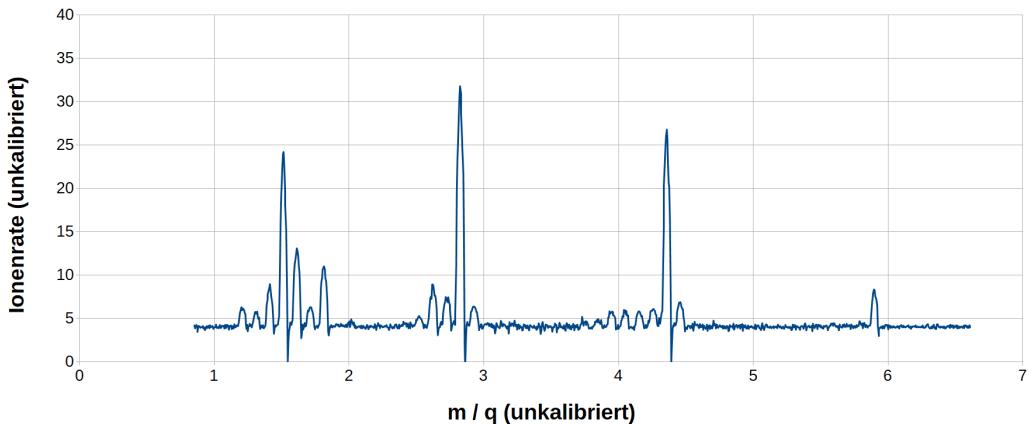


Abbildung 19: Aceton (Rohdaten)

Der Zwischenschritt (vgl. Abbildung 8) wird hier und bei den folgenden Messungen nicht mehr dargestellt, es wurde aber ebenso verfahren. Die Kalibrierung der horizontalen Achse wurde aus der Argon-Messung unverändert übernommen. Hier wurde  $p = 0,92 \text{ mPa}$  gemessen und  $S = 126,16$  ermittelt.

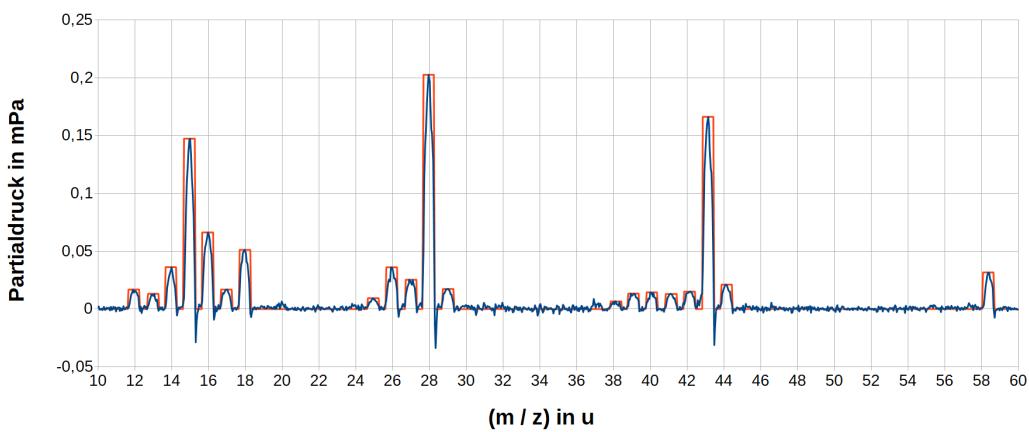
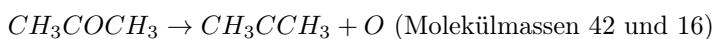


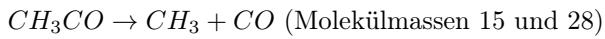
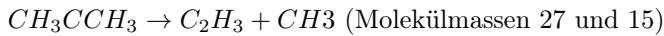
Abbildung 20: Fragmente von Aceton

Im Unterschied zu Argon zeigt die Messung an Aceton eine große Anzahl an Peaks. Dies liegt daran, dass das Molekül Aceton durch den Elektronenbeschuss nicht nur ionisiert, sondern teilweise auch in kleinere Moleküle zerlegt (fragmentiert) wird, wobei diese Fragmente dann ebenfalls teilweise ionisiert werden. Der zum Muttermolekül Aceton (58,1 u) gehörende Peak ist sogar deutlich kleiner als die Peaks einiger Tochtermoleküle. Folgende Fragmentierungen sind denkbar, wobei wir die Angabe der Ladung hier weglassen, da jeweils unterschiedliche Ionisierungen der Fragmente möglich sind:

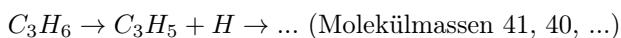
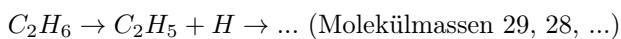
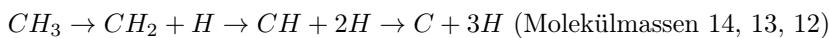




Mögliche sekundäre Fragmentierungen:



Weiterhin können die Fragmente, die H-Atome enthalten, diese verlieren, also



Es bleiben die Peaks bei 17, 18 und 44. Aus den in Aceton vorhandenen Atomen könnten  $OH$  (17) und  $H_2O$  gebildet werden. Eine direkte Abspaltung scheint aufgrund der Molekülstruktur von Aceton unwahrscheinlich, aber eine Rekombination der instabilen Fragmente  $O$  und  $H$  ist denkbar. Bei dem Peak zur Massenzahl 44 schließlich könnte es sich um  $CH_3CO$  handeln, bei dem eines der beiden Kohlenstoffatome das Isotop  $^{13}C$  ist. Dieses Isotop ist in der Natur zwar nur zu 1 Prozent vertreten, aber es gibt relativ viele  $CH_3CO$ -Moleküle (hoher Peak zur Massenzahl 43) und jedes enthält zwei Kohlenstoffatome. Ebenso könnte der Peak zur Massenzahl 29 teilweise durch  $^{13}CO$  gebildet werden.

Schließlich fällt auf, dass der Peak bei 28 sehr hoch, im Beispielspektrum aus der Versuchsanleitung aber fast nicht vorhanden ist. Daher ist nicht auszuschließen, dass es sich dabei gar nicht um ein Acetonfragment, sondern zumindest teilweise um Reste von Stickstoff aus der Luft handelt. Dagegen spricht allerdings, dass dann auch Spuren von Sauerstoff (32) nachweisbar sein müssten, was aber nicht der Fall ist. Hier noch einmal zusammengefasst die Zuordnung der Peaks zu möglichen Fragmenten:

m/q Fragment	12 $C^+$	13 $[CH]^+$	14 $[CH_2]^+, N_2^{2+}$	15 $[CH_3]^+$	16 $O^+$	17 $[OH]^+$	18 $[H_2O]^+$
m/q Fragment	25 $[C_2H]^+$	26 $[C_2H_2]^+$	27 $[C_2H_3]^+$	28 $[CO]^+, N_2^+$	29 $[C_2H_5]^+, [^{13}CO]^+$	38 $[C_3H_2]^+$	39 $[C_3H_3]^+$
m/q Fragment	40 $[C_3H_4]^+$	41 $[C_3H_5]^+$	42 $[C_3H_6]^+$	43 $[C_2H_3O]^+$	44 $[^{13}CCH_3O]^+$	58 $[C_3H_6O]^+$	

## 6 Fragmentspektrum von Ethanol

Durchführung und Auswertung wie bei Aceton. p = 2,0 mPa, S = 209,92.

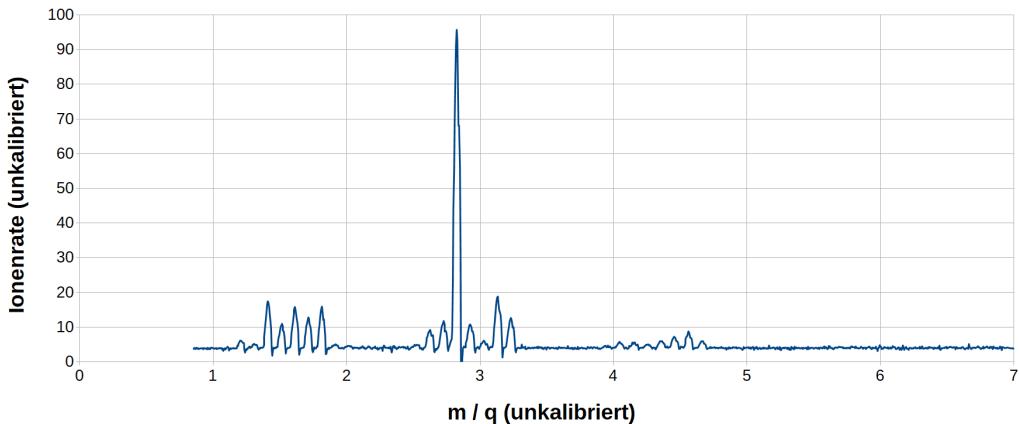


Abbildung 21: Ethanol (Rohdaten)

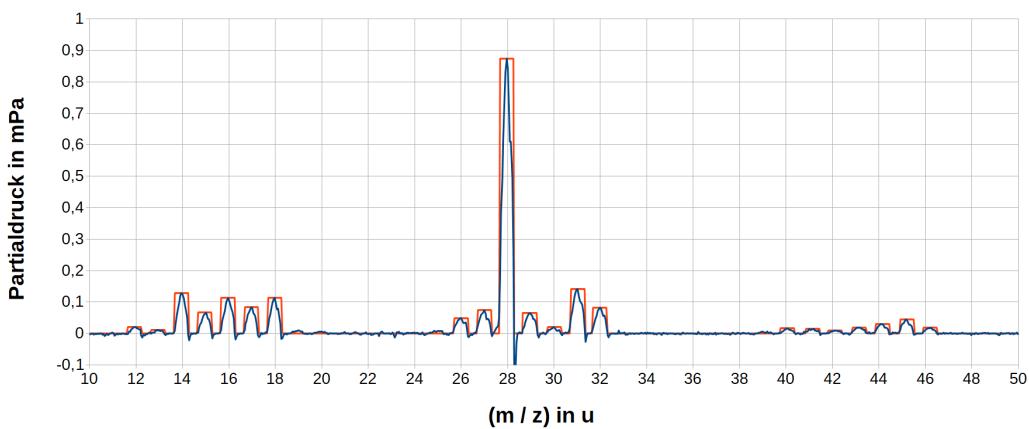


Abbildung 22: Fragmente von Ethanol

Auch Ethanol wird stark fragmentiert. Der Peak zur Molekülmasse 28 ist hier noch dominanter als bei Aceton. Da hier auch ein Peak bei 32 deutlich zu sehen ist, der kaum als Ethanolfragment, dagegen leicht als Sauerstoff gedeutet werden kann, ist hier mit noch größerer Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass das Ethanol mit Luft verunreinigt war. Das bedeutet, dass auch die Peaks zu den Massenzahlen 14, 18 und 40 von den Luftbestandteilen  $N_2^{2+}$ ,  $H_2O$  und  $Ar$  beeinflusst sind. Damit lassen sich die Peaks so zuordnen:

m/q Fragment	12 $C^+$	13 $[CH]^+$	14 $[CH_2]^+, N_2^{2+}$	15 $[CH_3]^+$	16 $O^+, [O_2]^{2+}$	17 $[OH]^+$	18 $[H_2O]^+$
m/q Fragment	26 $[C_2H_2]^+$	27 $[C_2H_3]^+$	28 $[C_2H_4]^+, N_2^+$	29 $[C_2H_5]^+$	30 $[CH_2O]^+$	31 $[CH_2OH]^+$	32 $O_2^+$
m/q Fragment	40 $[C_2O]^+, Ar^+$	41 $[C_2HO]^+$	42 $[C_2H_2O]^+$	43 $[C_2H_3O]^+$	44 $[C_2H_4O]^+$	45 $[C_2H_5O]^+$	46 $[C_2H_6O]^+$

## 7 Fragmentspektrum von Luft

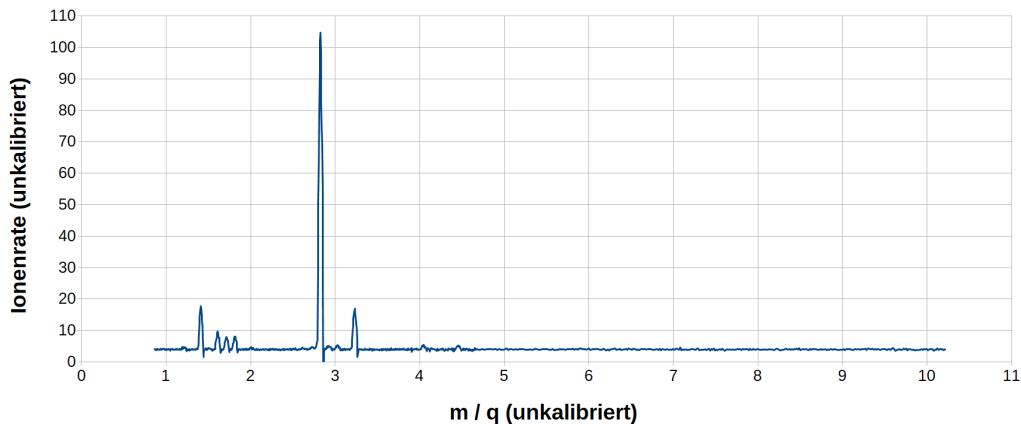


Abbildung 23: Luft (Rohdaten)

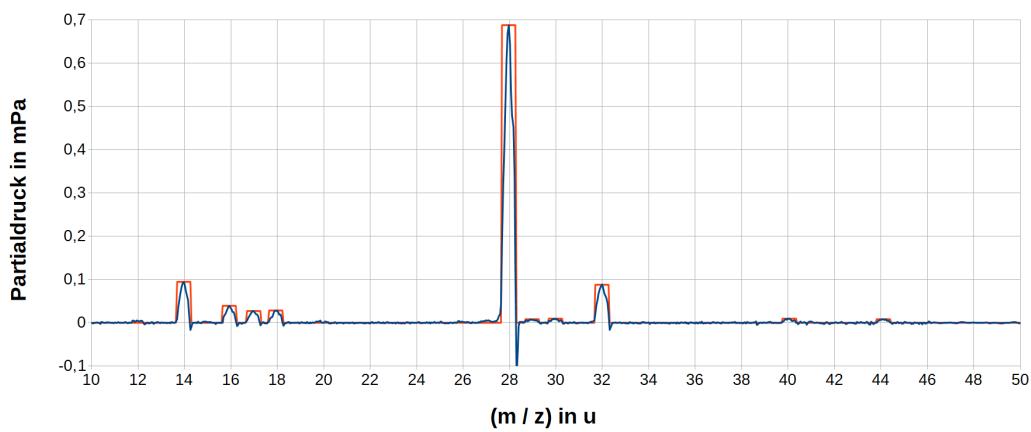


Abbildung 24: Fragmente von Luft

Hier war  $p = 1,0 \text{ mPa}$  und  $S = 146,44$ .

Die Hauptbestandteile von Luft sind zu erkennen:  $N_2$  (28),  $O_2$  (32),  $Ar$  (40) und  $H_2O$  (18). Dass auch  $CO_2$  (44) zu sehen ist, ist erstaunlich, denn der Anteil von  $CO_2$  an trockener Luft beträgt im Freien nur 400 ppm, aber im Versuchsraum war er durch Atmung wahrscheinlich höher. Der Peak bei 14 gehört zu Stickstoff; es ist aber nicht zu unterscheiden, ob es sich um  $N^+$  oder um  $N_2^{2+}$  handelt. In gleicher Weise gehört der Peak bei 16 zu Sauerstoff. Der Peak bei 17 ist wahrscheinlich  $[OH]^+$ , also ein Fragment von  $H_2O$ .

## 8 Vergleich verschiedener Auflösungen

Für jedes Bandfilter gilt die folgende Beziehung: Wenn  $x_1$  die untere Grenze und  $x_2$  die obere Grenze des Durchlassbereiches,  $\Delta x := x_2 - x_1$  die Bandbreite und  $A(x) := x/\Delta x$  die

Auflösung bezeichnen, dann ist

$$A(x_2) - A(x_1) = (x_2 - x_1)/(x_2 - x_1) = 1. \quad (15)$$

Für alle  $x$  im Durchlassbereich gilt also

$$A(x_1) < A(x) < A(x_1) + 1, \quad (16)$$

also ist  $A(x)$  im Durchlassbereich nahezu konstant, wenn  $A(x_1) \gg 1$  ist.

Wie in den theoretischen Grundlagen dargelegt, liegen im Stabilitätsdiagramm des Quadrupolmassenspektrometers (Abbildung 1) alle Punkte der a-b-Ebene, die durch Variation von  $m$  und  $q$  erreicht werden können, auf einer Ursprungsgeraden mit der Steigung  $\frac{a}{b} = \frac{2\Phi_0}{V}$  (Gleichung 16). Die Schnittmenge dieser Geraden mit dem stabilen Bereich ergibt einen Durchlassbereich, der aus einer endlichen und zusammenhängenden Menge von  $b$ -Werten besteht. Also ist das QMS ein Bandfilter für die Größe  $b$  und damit (bei konstanten  $\Phi_0$ ,  $V$ ,  $\omega$  und  $q$ ) für  $m = \frac{2qV}{b r_0^2 \omega^2}$  (Gleichung 17). Daher gilt auch hier die Beziehung (19). Zwar kann die Konstanz von  $q$  nicht garantiert werden, wie z.B. die zwei Peaks im Argonspektrum zeigen. Aber  $q = n \cdot e$  ist gequantelt, sodass sich (bei weiterhin konstanten  $\Phi_0$ ,  $V$  und  $\omega$ ) mehrere diskrete Durchlassbereiche für  $m$  ergeben. Wenn nun  $m_1^{(n)}$  und  $m_2^{(n)}$  die Grenzen der Durchlassbereiche zur Ladungszahl  $n$  bezeichnen, so gilt  $m_i^{(n)} = n \cdot m_i^{(1)}$  und damit

$$\frac{m_i^{(n)}}{\Delta m^{(n)}} = \frac{n \cdot m_i^{(1)}}{n \cdot m_2^{(1)} - n \cdot m_1^{(1)}} = \frac{m_i^{(1)}}{\Delta m^{(1)}}, \quad (17)$$

d.h. die Auflösung ist für alle zu einem Peak gehörenden Massen gleich, unabhängig von  $q$ .

All diese Überlegungen gelten für konstante  $\Phi_0$ ,  $V$  und  $\omega$ , also für *einen* Peak im jeweiligen Spektrum. Um das gesamte Spektrum auszumessen, müssen  $\Phi_0$ ,  $V$  und/oder  $\omega$  notwendigerweise verändert werden. Da über diese Parameter sowohl die Mitte als auch die Breite des Durchlassbereiches verändert werden können, hängt es ausschließlich vom Algorithmus des Labview-Programms (den wir nicht kennen) ab, wie sich dabei die Auflösung verändert. Wenn man annimmt, dass  $\Phi_0$  und  $V$  im gleichen Verhältnis verändert werden, dann ergäbe sich tatsächlich ein konstantes  $m/\Delta m$  über das gesamte Spektrum, da in diesem Fall die Steigung der Arbeitsgeraden im a-b-Diagramm konstant bliebe. Allerdings gibt es keinen ersichtlichen Grund zu dieser Annahme. Sinnvoller (und wohl bei den bisherigen Messungen vom Labview-Programm auch so durchgeführt) scheint es,  $\Delta m$  (genauer:  $\Delta(m/q)$ ) konstant zu halten, um überall zwischen den (auf Ganzzahl gerundeten) Fragmentmassenzahlen unterscheiden zu können. Es ist aber denkbar, dass das Programm bei niedrigeren Auflösungen

einen anderen Algorithmus wählt. Um das zu untersuchen, messen wir das Fragmentspektrum von Luft noch einmal mit verschiedenen Auflösungsstufen.

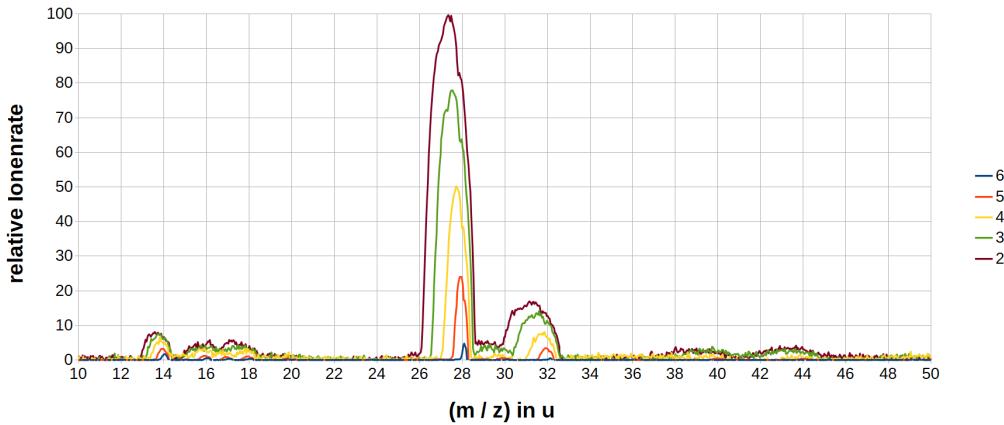


Abbildung 25: Luft in verschiedenen Auflösungen

Es fällt auf, dass mit kleiner werdender Auflösung die Peaks nicht (wie erwartet) breiter und höher werden, sondern dass zusätzlich ihre Spitzen immer weiter nach links verschoben sind. Dazu haben wir folgende Deutung: Die obere Spitze des Stabilitätsbereichs in Abbildung (1) liegt bei  $b = 0,706$  und  $a = 0,237$ . Mit diesen Parametern (also  $\Phi_0 = \frac{0,237}{2,0,706} \cdot V$ ) ergibt sich ein Peak mit der Breite 0 und Mittelposition  $m/q = \frac{2}{0,706\pi_0^2\omega^2} \cdot V$ . Durch Verringerung von  $\Phi_0$  wird die Durchlassbreite größer, aber gleichzeitig verschiebt sich die Mitte des Durchlassbereiches zu kleineren  $b$ -Werten. Wenn das Labview-Programm dies nicht berücksichtigt, sondern zur Berechnung von  $m/q$  weiterhin  $b = 0,706$  verwendet, dann nimmt es einen zu großen  $b$ -Wert an, berechnet also einen zu kleinen Wert für  $m/q$ , d.h. alle Punkte des Spektrums erscheinen nach links verschoben.

Aus den Messwerten wurden für die Peaks bei 14, 16, 28, 32, 40 und 44 jeweils die Halbwertsbreiten  $\Delta m$  ermittelt (wir schreiben hier zur Vereinfachung  $m$  anstelle von  $m/q$ ):

Auflösung	$m$	14	16	28	32	40	44
2	$\Delta m$	$1,14 \pm 0,10$	$1,33 \pm 0,40$	$1,94 \pm 0,10$	$2,26 \pm 0,10$	$2,68 \pm 0,40$	$2,52 \pm 0,40$
3	$\Delta m$	$0,90 \pm 0,10$	$1,49 \pm 0,40$	$1,46 \pm 0,10$	$1,62 \pm 0,10$	$2,10 \pm 0,40$	$2,23 \pm 0,40$
4	$\Delta m$	$0,63 \pm 0,10$	$0,82 \pm 0,40$	$0,90 \pm 0,10$	$0,89 \pm 0,10$	$1,06 \pm 0,50$	$1,44 \pm 0,50$
5	$\Delta m$	$0,44 \pm 0,10$	$0,44 \pm 0,10$	$0,53 \pm 0,10$	$0,53 \pm 0,10$	$0,51 \pm 0,10$	$0,52 \pm 0,10$
6	$\Delta m$	$0,23 \pm 0,10$	$0,24 \pm 0,10$	$0,14 \pm 0,10$	$0,10 \pm 0,10$		

Die größere Fehlerbreite bei  $m=16$  (Auflösungen 2 - 4) kommt daher, dass hier  $\Delta m$  größer ist als der Abstand zum nächsten Peak ( $m=17$ ), sodass die Peaks sich überlagern. Dagegen ist die größere Fehlerbreite bei  $m=40$  und  $m=44$  auf das dort schlechte Signal/Rauschverhältnis

zurückzuführen. Bei Auflösung 6 waren die Peaks dort gar nicht mehr vom Rauschen zu unterscheiden.

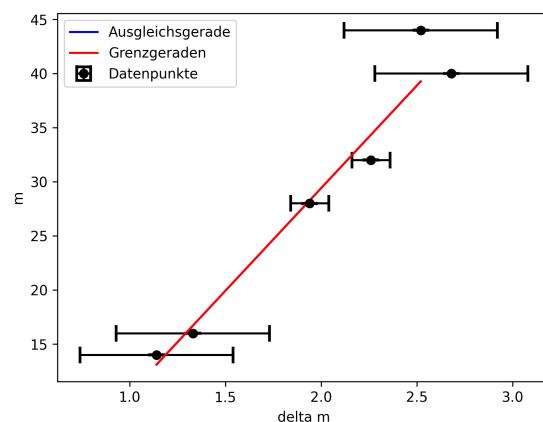


Abbildung 26: Plot  $m$  über  $\Delta m$  für Auflösung 2.

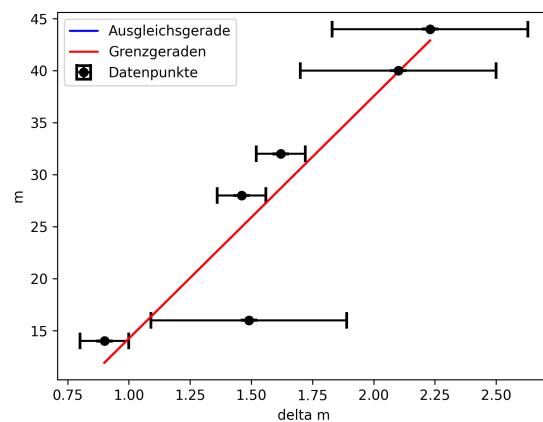


Abbildung 27: Plot  $m$  über  $\Delta m$  für Auflösung 3.

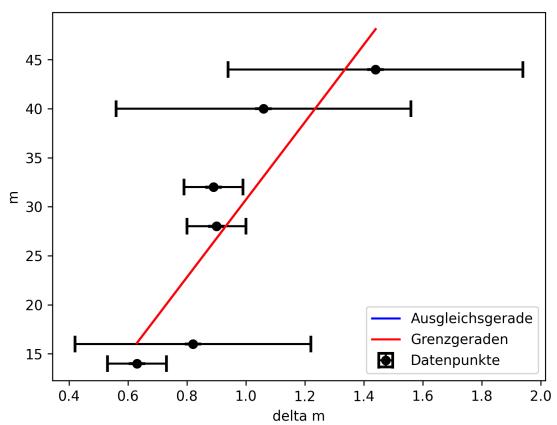


Abbildung 28: Plot  $m$  über  $\Delta m$  für Auflösung 4.

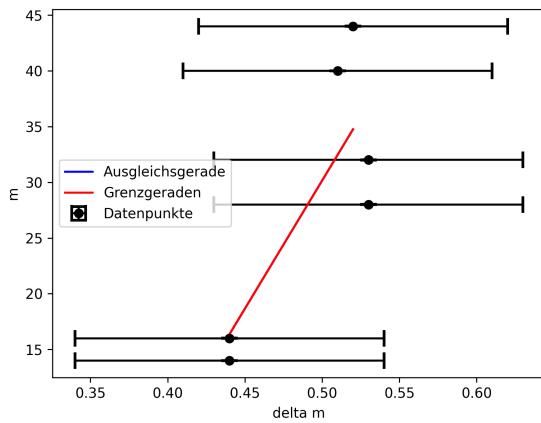


Abbildung 29: Plot  $m$  über  $\Delta m$  für Auflösung 5.

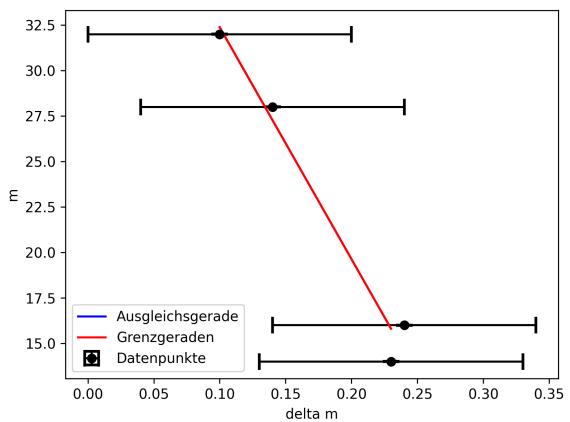


Abbildung 30: Plot  $m$  über  $\Delta m$  für Auflösung 6.

Nach obiger Überlegung müsste ein proportionaler Zusammenhang zwischen  $m$  und

$\Delta m$  bestehen, wegen  $\frac{m}{\Delta m} = const.$ . Plottet man die Werte  $m$  über  $\Delta m$  erkennt man die Ausgleichsgerade für alle Auflösungen als gute Näherung eines proportionalen Verhaltens im Rahmen der Fehler. Allerdings ist die Aussagekraft der Ergebnisse für das Verhalten der Geraden insofern eingeschränkt, dass die Fehler von  $\Delta m$  teils (siehe Abb. 29) bis zu der Hälfte der abgebildeten Skala einnehmen, also viel zu groß sind um eine wirklich verlässliche Aussage zu treffen. In Abb. 30 ist die Auflösung so klein, dass das Verhalten nicht mehr sinnvoll beobachtet werden kann, da Störungen relevanter werden, als Messwerte bezüglich des Analyten.

## 9 Vergleich verschiedener Beschleunigungsspannungen

Die aus dem Stabilitätsdiagramm ermittelten Durchlassbreiten sind unabhängig von der Geschwindigkeit der Ionen. Sie gelten aber streng nur für ein unendlich langes Quadrupolmassenfilter. Bei einem endlich langen Filter können auch Ionen, die etwas außerhalb des stabilen Bereiches liegen, das Filter passieren, wenn ihre Aufenthaltsdauer im Filter so kurz ist, dass ihre Bahn nicht die Abweichung  $r_0$  von der Mittelachse erreicht. Für schnelle Ionen ist der Durchlassbereich also breiter, wobei die Ionengeschwindigkeit sowohl von der Beschleunigungsspannung als auch von  $m/q$  abhängt. Um dies zu untersuchen, haben wir die Messung an Luft mit verschiedenen Beschleunigungsspannungen durchgeführt. Der Einstellwert war dabei die Feldachsenspannung  $U_{FA}$ , woraus sich die effektive Beschleunigungsspannung  $U_B = U_{FR} - U_{FA}$  ergibt.

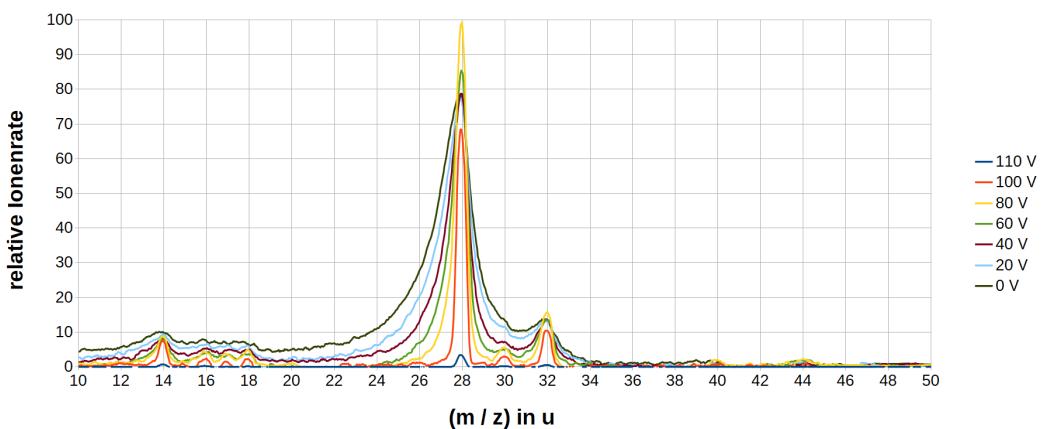


Abbildung 31: Luft bei verschiedenen Feldachsenspannungen

Für die Peaks bei  $m=14$  und  $m=28$  wurden jeweils die Halbwertsbreiten  $\Delta m$  ermittelt (wir schreiben wieder  $m$  anstelle von  $m/q$ ). Bei  $m=14$  sind für  $U_{FA} < 60V$  wegen Überlagerung benachbarter Peaks die gemessenen Halbwertsbreiten mit einem größeren Fehler behaftet.

$U_{FA}$	$U_B$	$m$	14	28
0	113	$\Delta m$	$3,0 \pm 0,5$	$1,97 \pm 0,10$
20	93	$\Delta m$	$2,1 \pm 0,5$	$1,54 \pm 0,10$
40	73	$\Delta m$	$1,5 \pm 0,5$	$1,11 \pm 0,10$
60	53	$\Delta m$	$0,93 \pm 0,20$	$0,87 \pm 0,10$
80	33	$\Delta m$	$0,67 \pm 0,20$	$0,62 \pm 0,10$
100	13	$\Delta m$	$0,45 \pm 0,10$	$0,51 \pm 0,10$
110	3	$\Delta m$	$0,35 \pm 0,10$	$0,40 \pm 0,10$

Zuerst wird die Anzahl der Oszillationen der Ionen berechnet, wobei die Länge mit  $l = 0.1\text{m}$

und die Frequenz mit  $\nu = 2.5\text{MHz}$  geben ist. Da die Ionen durch die Beschleunigungsspannung  $U_B = U_{FR} - U_{FA}$  zum Quadrupol beschleunigt werden, kann ihre kinetische Energie folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = q \cdot U_B \quad (18)$$

(19)

Nun kann die Gl.(22) nach der Geschwindigkeit umgestellt werden:

$$v = \sqrt{\frac{2qU_B}{m}} \quad (20)$$

Da die Länge  $l$  gegeben ist, kann auch die Zeit, die ein Ionen braucht, um den Quadrupol zu passieren, berechnet werden:

$$t = \frac{l}{v} \quad (21)$$

Nun kann die Anzahl  $N$  der Ionen folgendermaßen berechnet werden:

$$N = \nu \cdot t = \frac{\nu l}{\sqrt{\frac{2qU_B}{m}}} \quad (22)$$

Nun wurden die Teilchenanzahlen für die beiden Massen berechnet und mithilfe eines Python Programmes geplottet (Abb.(18)). Da die Vermutung nahe liegt, dass es einen exponentiellen

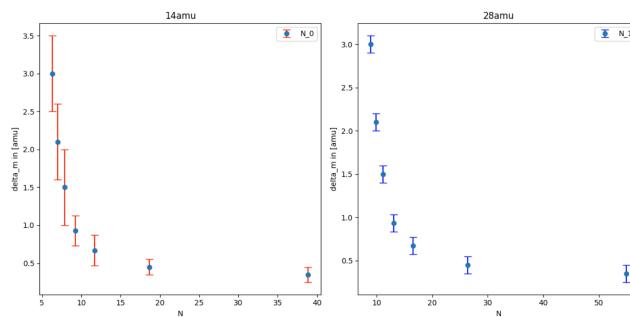


Abbildung 32: Plot der beiden Massen

Zusammenhang zwischen den beiden Parametern gibt, wurden die Daten zusätzlich in einem log log Plot dargestellt und ein curvefit mit folgender Form versucht:

$$\Delta m = a \cdot N^b \quad (23)$$

Hier ist deutlich zu erkennen, dass die ersten 4 Datenpunkte auf einer liegen. Die restlichen drei Datenpunkte weichen von der Geraden ab. In jedem Fall kann eine höhere Auflösung

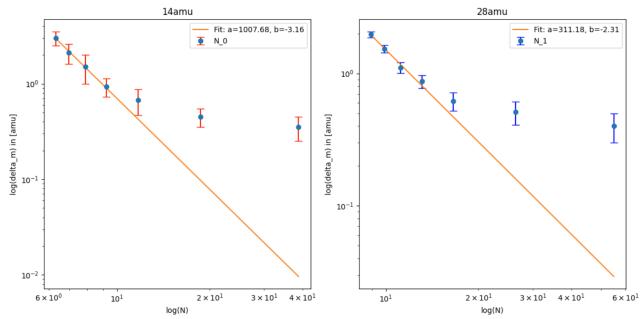


Abbildung 33: log-log-Plot der beiden Massen

mit stiegender Ionenzahl abgeleitet werden. Dies ist auch zu erwarten.

## 10 Diskussion

### 10.0.1 Fragmentspektrum Argon

Die Peaks waren (wie erwartet) bei 20u und 40u zu finden. Dabei gehörte der Peak bei 20u zu Ar<sup>2+</sup>, also zu zweifach ionisierten Ionen, und der größere Peak bei 40u zu den einfach ionisierten Argonionen (Ar<sup>+</sup>).

### 10.0.2 Fragmentspektrum Acetol

Durch die Fragmentierung sind hier mehrere Peaks zu beobachten. Es gibt mehrere Möglichkeiten diese Fragmente zu deuten, eine genaue Zuordnung konnten wir nicht durchführen. Diese Fragmente sind denkbar:

m/q Fragment	12 $C^+$	13 $[CH]^+$	14 $[CH_2]^+, N_2^{2+}$	15 $[CH_3]^+$	16 $O^+$	17 $[OH]^+$	18 $[H_2O]^+$
m/q Fragment	25 $[C_2H]^+$	26 $[C_2H_2]^+$	27 $[C_2H_3]^+$	28 $[CO]^+, N_2^+$	29 $[C_2H_5]^+, [^{13}CO]^+$	38 $[C_3H_2]^+$	39 $[C_3H_3]^+$
m/q Fragment	40 $[C_3H_4]^+$	41 $[C_3H_5]^+$	42 $[C_3H_6]^+$	43 $[C_2H_3O]^+$	44 $[^{13}CCH_3O]^+$	58 $[C_3H_6O]^+$	

### 10.0.3 Fragmentspektrum Ethanol

Genau wie bei Acetol sind hier mehrere Peaks zu beoachten, die auf die Fragmentierung zurückzuführen sind. Diese Fragmente sind möglich:

m/q Fragment	12 $C^+$	13 $[CH]^+$	14 $[CH_2]^+, N_2^{2+}$	15 $[CH_3]^+$	16 $O^+, [O_2]^{2+}$	17 $[OH]^+$	18 $[H_2O]^+$
m/q Fragment	26 $[C_2H_2]^+$	27 $[C_2H_3]^+$	28 $[C_2H_4]^+, N_2^+$	29 $[C_2H_5]^+$	30 $[CH_2O]^+$	31 $[CH_2OH]^+$	32 $O_2^+$
m/q Fragment	40 $[C_2O]^+, Ar^+$	41 $[C_2HO]^+$	42 $[C_2H_2O]^+$	43 $[C_2H_3O]^+$	44 $[C_2H_4O]^+$	45 $[C_2H_5O]^+$	46 $[C_2H_6O]^+$

### 10.0.4 Fragmentspektrum Luft

Alle Bestandteile von Luft ( $N_2$  (28),  $O_2$  (32),  $Ar$  (40) und  $H_2O$  (18)) waren zu erkennen. Wie erwähnt, gehe wir davon aus, dass  $CO_2$  wegen unserer Atmung auch zu erkennen war.

### 10.0.5 Vergleich verschiedener Beschleunigungsspannungen

Hier wurde der zu erwartende Zusammenhang zwischen einer höheren Auflösung mit steigender Ionenzahl gefunden. Den Zusammenhang weiter zu quantifizieren hat jedoch nicht wirklich funktioniert. Man kann deutlich erkennen, dass die ersten 4 Datenpunkte mit einer exponentiellen Funktion dargestellt werden können. Die restlichen drei Datenpunkte weichen jedoch davon stark ab. Der Grund dafür ist uns unbekannt.

## Literatur

- [1] wikipedia 04.11.2024 11:49, <https://de.wikipedia.org/wiki/Massenspektrometrie>
- [2] Wiki.physik.fu-berlin.de Versuchsanleitung zu QuadrupolMassenfilter Abb.2/3
- [3] Wiki.physik.fu-berlin.de -> R.Reed-Mass Spectroscopy
- [4] Wikipedia 10.11.2024 14:42 <https://de.wikipedia.org/wiki/Membranpumpe>
- [5] ikipedia 10.11.2024 14:39 <https://de.wikipedia.org/wiki/Drehschieberpumpe>
- [5] Wikipedia 10.11.2024 14:32 <https://de.wikipedia.org/wiki/Turbomolekularpumpe>
- [6] 15.11.24 23:12 [https://knf.com/de/de/stories-events/blog/knowledge/artikel/funktionsmembranpumpe: :text=Leistungsstarke](https://knf.com/de/de/stories-events/blog/knowledge/artikel/funktionsmembranpumpe:_text=Leistungsstarke)
- [7] 22.11.24 20:14 <https://de.wikipedia.org/wiki/Membranpumpe>
- [9] 2.11.24 21:33 [https://wiki.physik.fu-berlin.de/fp/\\_media/private : ba707oct23.pdf](https://wiki.physik.fu-berlin.de/fp/_media/private : ba707oct23.pdf)
- [10] 9.11.24 Elemente vorhanden und ausgehändigt am Versuchstag in der Arnimallee 14.
- [8] 20.11.24 15:36 [https://wiki.physik.fu-berlin.de/fp/\\_media/private : demtroeder\\_band3 \\_atome\\_moleküle\\_und\\_festkörper\\_2005\\_ab schnitt\\_qms.pdf](https://wiki.physik.fu-berlin.de/fp/_media/private : demtroeder_band3 _atome_moleküle_und_festkörper_2005_ab schnitt_qms.pdf)
- [9] 21.11.24 13:16 <https://de.wikipedia.org/wiki/Turbomolekularpumpe>
- [10] 19.11.24 20:14 <https://know-how-book.pfeiffer-vacuum.com/de/vakuumerzeugung/turbomolekularpumpen/aufbau-funktionsprinzip/funktionsprinzip-turbomolekularpumpe/index.html>
- [11] 19.11.24 21:36 <https://de.wikipedia.org/wiki/Drehschieberpumpe>