

Inhaltsverzeichnis

1 Theoretische Grundlagen	3
1.1 Einleitung	3
1.2 Quadrupol-Massenspektrometer	3
1.3 Elektronenstoßionisierung	5
1.4 Vakuumtechnik	6
2 Versuchsaufbau	6
3 Versuchsdurchführung und -auswertung	8
3.1 Aufgabe 1	8
3.2 Aufgabe 2	8
3.3 Aufgabe 3	8
3.4 Aufgabe 4	9
3.5 Aufgabe 5	9
3.6 Aufgabe 6	9
3.7 Aufgabe 7	12
3.8 Aufgabe 8	12
4 Zusammenfassung und Diskussion	16
5 Anhang	17

1 Theoretische Grundlagen

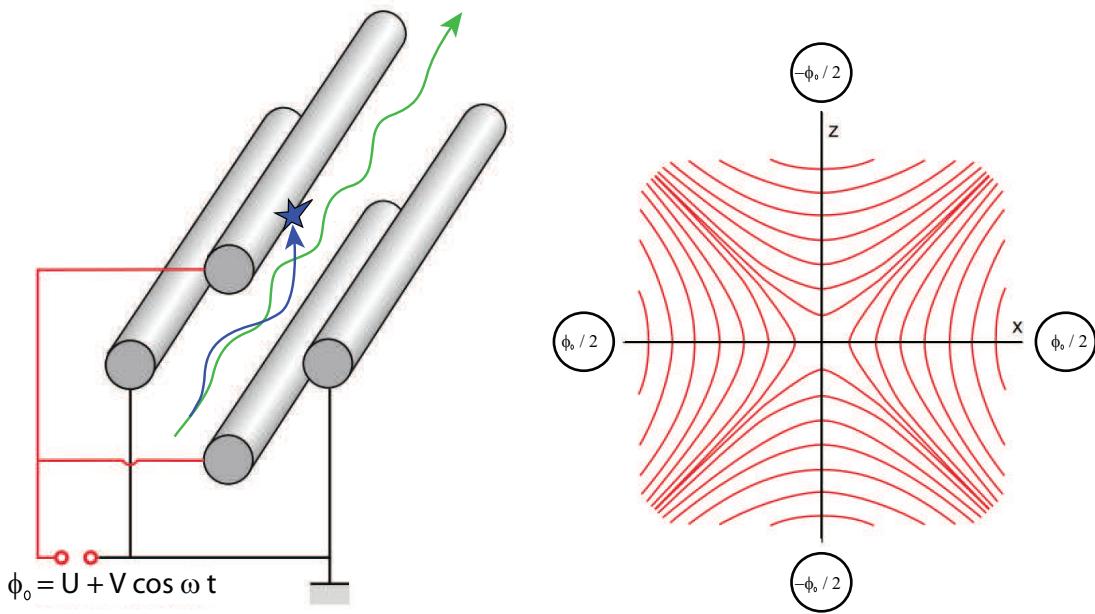
1.1 Einleitung

Die Massenspektrometrie ist eine Analysemethode zur Bestimmung der Masse von Molekülen und Atomen. Sie basiert auf der Ablenkung geladener Teilchen in elektrischen oder magnetischen Feldern und lässt eine direkte Bestimmung des Masse-Ladungsverhältnisses zu.

Zu diesem Zweck wird die Probe unter Hochvakuum verdampft und ionisiert, die entstehenden Ionen werden zum Massenspektrometer beschleunigt und analysiert. Im Quadrupolmassenfilter nutzt man eine elektrische Quadrupolfeld, welches nur Ionen mit einem bestimmten m/q Verhältnis zum Detektor passieren lässt, alle anderen werden abgelenkt.

Die Massenspektrometrie wird in vielen Bereichen der chemischen Analytik benutzt, zum Beispiel in der Medizin und in der Kriminalologie. Das Quadrupolmassenspektrometer findet dank seines kompakten und günstigen Aufbaus große Anwendung in der Forschung und sogar in der Raumfahrt.

1.2 Quadrupol-Massenspektrometer



(a) Aufbau des Quadrupol-Massenspektrometers. Nur Ionen mit dem gewünschten m/q -Verhältnis haben eine stabile Bahn im Stabsystem, alle anderen werden abgelenkt.

(b) Quadrupolpotenzial zwischen den Stäben: gegenüberliegende Stäbe liegen auf demselben Potenzial und bilden so ein hyperbolisches Potenzial.

Abbildung 1

Das Quadrupolmassenspektrometer besteht stark vereinfacht aus vier parallelen leitenden Stäben (hier in y-Richtung), welche ein hyperbolisches elektrisches Potenzial $\phi(x, z)$ erzeugen (Abbildung 1a):

$$\phi(x, z) = \frac{\phi_0}{2r_0^2}(x^2 - z^2) \quad (1)$$

mit dem Abstand r_0 der Stäbe vom Mittelpunkt. Um dieses Potenzial zu realisieren, werden die Stäbe quadratisch angeordnet; gegenüberliegende Stäbe liegen auf demselben Potenzial.

Zwischen benachbarten Stäben wird eine Spannung ϕ_0 angelegt, die aus einem konstanten Anteil U und einem Wechselspannungsanteil $V \cdot \cos \omega t$ besteht.

Die Ionen werden vor dem Eintritt in das Stabsystem von einem elektrischen Feld in y-Richtung beschleunigt und bewegen sich entlang dieser Richtung in das Stabsystem.

Wird an das Stabsystem zunächst nur eine Gleichspannung $\phi_0 = U$ angelegt, so wirkt auf die Ionen in x-Richtung eine rücktreibende Kraft

$$F_x = q \cdot E_x = -q \cdot \frac{d\phi(x, 0)}{dx} = -q \cdot \frac{\phi_0 x}{r_0^2} \quad (2)$$

und z-Richtung eine ablenkende Kraft

$$F_z = q \cdot E_x = -q \cdot \frac{d\phi(0, z)}{dz} = q \cdot \frac{\phi_0 z}{r_0^2} \quad (3)$$

Damit führen die Ionen eine harmonische Schwingung in x-Richtung aus und werden in z-Richtung von der Achse des Systems abgelenkt. Die Flugbahn ist also für alle Ionen instabil, sodass im Idealfall keine Ionen das Stabsystem passieren können.

Wird zusätzlich zur Gleichspannung eine Wechselspannung angelegt, sodass gilt $\phi_0 = U + V \cdot \cos \omega t$, dann entstehen stabile Bahnen für Ionen mit bestimmten m/q Verhältnis, die also durch das System geleitet werden. Anschaulich findet in diesem Fall eine abwechselnde Stabilisierung der Bahn in x- und z-Richtung statt. Ionen mit anderem m/q Verhältnis befinden sich weiterhin auf instabilen Bahnen.

Für die Bewegungsgleichungen der Ionen gilt:

$$\ddot{x} + \frac{q}{mr_0^2}(U + V \cdot \cos \omega t) \cdot x = 0 \quad (4)$$

$$\ddot{z} - \frac{q}{mr_0^2}(U + V \cdot \cos \omega t) \cdot z = 0 \quad (5)$$

Mit den dimensionslosen Parametern

$$a = \frac{4qU}{mr_0^2\omega^2} \quad b = \frac{2qV}{mr_0^2\omega^2} \quad \tau = \frac{1}{2}\omega t \quad (6)$$

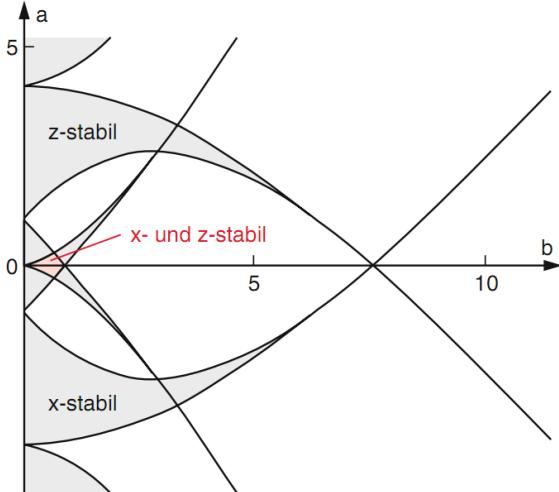
gehen die obigen Differenzialgleichungen in die *Mathieuschen Differentialgleichungen* über:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + (a + 2b \cos(2\tau)) \cdot x = 0 \quad (7)$$

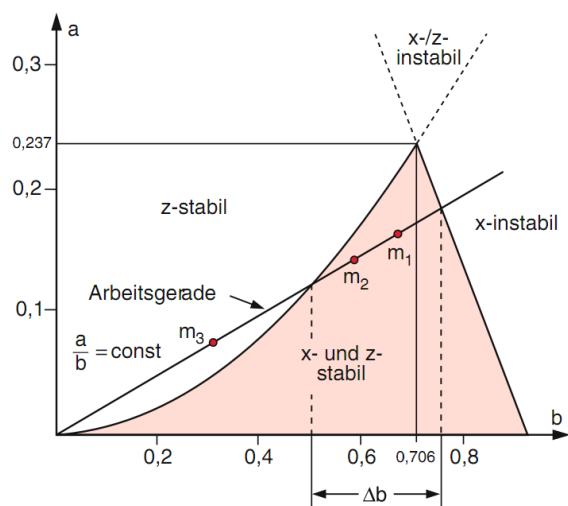
$$\frac{d^2z}{d\tau^2} - (a + 2b \cos(2\tau)) \cdot z = 0 \quad (8)$$

Für diese Gleichungen gibt es abhängig von den Parametern a und b stabile und instabile Lösungen. Die Stabilität ist aber nicht von der Eingangsgeschwindigkeit abhängig (jedoch können Ionen mit höherer Masse und Geschwindigkeit trotz einer instabilen Bahn mit kleinerer Ablenkung das Stabsystem passieren). Bei einer stabilen Lösung schwingen die Ionen in x- und z-Richtung ohne die Stäbe zu berühren, d.h. mit Amplitude kleiner als r_0 . Bei einer instabilen Lösung wird die Schwingungsamplitude größer als r_0 , oder die Bahn weicht exponentiell von der Achse ab.

Die Menge der stabilen und instabilen Lösungen kann numerisch berechnet werden und wird in einem Stabilitätsdiagramm (Abbildung 2) dargestellt:



(a) Übersicht



(b) Auschnitt der stabilen Lösungen

Abbildung 2: Stabilitätsdiagramm der Mathieuschen Gleichungen. Alle Ionenmassen befinden sich auf der *Arbeitsgerade*. Die Massen, die sich im Stabilitätsbereich befinden, passieren das Stabsystem und werden detektiert. Ändert man das U/V-Verhältnis, so variiert man die Steigung der Gerade, ändert man U und V bei konstantem U/V, so verschieben sich die Massen entlang der Arbeitsgerade.

Aus der Definition der Parameter a und b in Gleichung 6 ist es ersichtlich, dass alle Ionenmassen sich im Stabilitätsdiagramm (Abbildung 2b) auf einer Geraden der Steigung $a/b = 2U/V = \text{const.}$ befinden. Diese wird *Arbeitsgerade* genannt, nur die Massen, die sich auf dieser Geraden im stabilen Bereich befinden, werden durchgelassen. Größere Massen befinden sich auf der Arbeitsgeraden in der Nähe des Ursprungs, kleinere Massen sind bei großen Werten für a und b .

Durch Änderung des Verhältnisses U/V kann die Steigung der Gerade geändert werden. Die Gerade schneidet die Spitze des stabilen Bereiches bei $U/V = 0.1678 = 0.237/(2 \cdot 0.706)$, bei größeren Werten von U/V existieren keine stabilen Bahnen. Je näher sich die Gerade unterhalb der Spitze des Stabilitätsbereiches befindet, desto kleiner ist der durchgelassene Massenbereich Δm und desto höher die Auflösung des Spektrometers.

Variiert man die Spannungen U und V bei konstanter Steigung $2U/V$ der Gerade, so verschiebt man die Position der Massen entlang der Arbeitsgerade (siehe Gleichung 6): bei höheren Spannungen befinden sich schwerere Ionen im Stabilitätsbereich. Damit kann das ganze Massenspektrum durch Änderung des Potenzials durchgefahren werden. Dabei wird in der Regel die Frequenz konstant behalten.

1.3 Elektronenstoßionisierung

Die zu analysierenden Substanzen werden mittels Elektronenstoß ionisiert: Elektronen aus einer Glühkathode werden mit einem elektrischen Feld beschleunigt, sodass sie die Atome oder Moleküle ionisieren können.

Durch die hohe kinetische Energie der Elektronen werden in Molekülen auch Schwingungen angeregt, die so stark sind, dass chemische Bindungen brechen. Dadurch entstehen zum Teil ionische Fragmente mit kleinerer Masse. Diese können weiter durch Elektronenstoß gespalten werden, sodass es zu *Zerfallsketten* kommt. Man erhält damit nicht nur eine

Information über die Gesamtmasse der zu untersuchenden Substanz, sondern auch über ihre Bestandteile. Jede Substanz hat daher ein charakteristisches Spektrum und kann darüber identifiziert werden.

1.4 Vakuumtechnik

Der Versuch findet in einem Hochvakuum statt, in diesem Fall bei etwa 10^{-5} hPa. Das Vakuum wird in zwei Schritten mit einer Membranpumpe und einer Turbomolekularpumpe hergestellt.

- Zunächst wird ein Vorvakuum mit einer Membranpumpe hergestellt. Diese besteht aus einem einfachen Aufbau an Kolben und Ventilen.
- Zur Herstellung eines Hochvakuums wird eine Turbomolekularpumpe angewendet. Diese ist vom Aufbau her ähnlich einer Turbine Abbildung 3, arbeitet jedoch nicht nach einem aerodynamischen Prinzip, sondern mittels Impulsübertrag bei Stößen der Rotorblätter mit den Gasmolekülen. Die Rotorgeschwindigkeit muss mindestens mit der thermischen Geschwindigkeit der Gasmoleküle vergleichbar sein, denn sonst ist der Impulsübertrag auf die Moleküle zu klein. Dies entspricht einer Drehzahl von 10.000/min bis 100.000/min. Die Vorvakumpumpe ist notwendig, um einen nicht zu hohen Luftwiderstand im Rotorsystem zu haben. Da für die thermische Geschwindigkeit v von Molekülen der Masse m gilt $v \propto 1/\sqrt{m}$, ist die Turbomolekularpumpe bei kleinen Molekülen weniger wirksam, daher verbleiben oft Wasserstoffreste im Rezipienten.

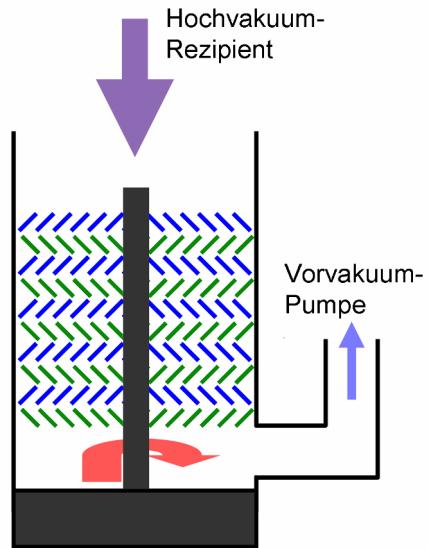


Abbildung 3: Turbomolekularpumpe. Rotorblätter in grün, Statorblätter in blau

Als Druckmessgerät wird ein Kaltkathoden-Ionisationsvakuummeter verwendet. Eine Hochspannung wird zwischen zwei Elektroden angelegt, sodass Elektronen dazwischen befindliche Moleküle ionisieren. Diese Ionen werden auf die Kathode beschleunigt, der dabei entstehende Entladungsstrom dient als Messgröße. Dieser Strom ist von Druck und chemischer Komposition des Gases abhängig.

2 Versuchsaufbau

Der schematische Aufbau des Massenspektrometers ist in Abbildung 4 dargestellt.

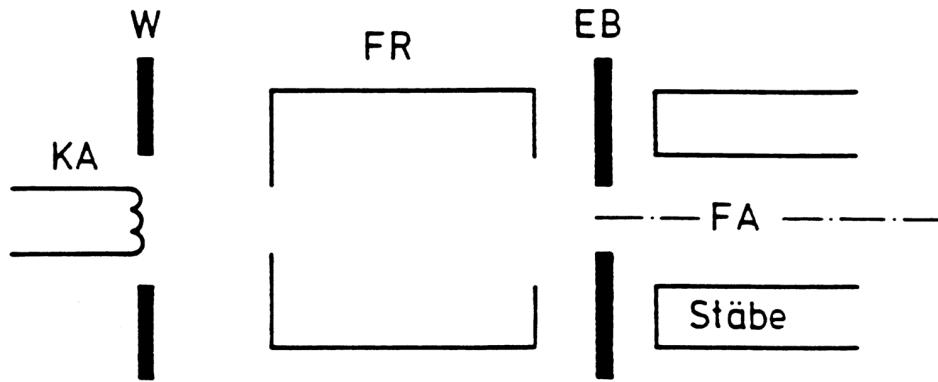


Abbildung 4: Versuchsschema: Elektroden werden aus einer Glühkathode (KA) emittiert und durch eine Wehnelt-Elektrode (W) fokussiert. Im Formationsraum (FR) befinden sich Moleküle, welche durch Elektronenstoß ionisiert werden. Ionen werden durch eine Eintrittsblende (EB) in das Stabsystem beschleunigt und auf Feldachse (FA) abgebremst.

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5 dargestellt. Das Quadrupolmassenspektrometer (1) befindet sich in diesem Versuch in einer Hochvakuumkammer (2). Das Vakuum wird mit einer Turbomolekularpumpe (3) und eine Vorvakumpumpe (4) hergestellt. Der Druck in der Kammer wird mit einem Vakuummeter (5) gemessen. Die Ionen werden hinter dem Massenfilter mit einem Photomultiplier (6) detektiert. In diesem Fall war der Photomultiplier defekt, also wurden die Ionen ohne Verstärkung direkt mit der Photoplatte detektiert. Die Testgase befinden sich in Druckflaschen (7) und werden über Zuleitungen und ein Zulassventil (8) in die Kammer geleitet. Zur Messung des Drucks in den Zuleitungen ist ein zweites Manometer (9) vorhanden.

Spannung und Strom für die Glühkathode und für die verschiedenen Bauteile werden mit externen Netzteilen geregelt (in der Abbildung nicht dargestellt). Außerdem lassen sich Auflösung und Verstärkung des Signals an einem externen Steuergerät einstellen.

Mit LabView konnten sowohl die Messung gesteuert werden, als auch die Daten aufgenommen werden. Dabei wurde das ganze Massenspektrum automatisch durchgefahren.

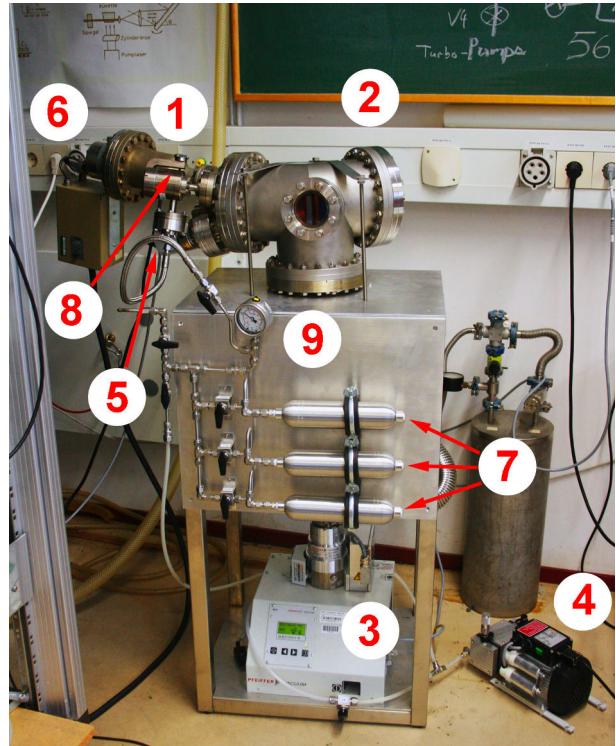


Abbildung 5: Versuchsaufbau mit folgenden Bauteilen:
1) Rezipient, 2) Massenspektrometer, 3) Photomultiplier, 4) Turbomolekularpumpe, 5) Vorvakumpumpe, 6) Vakuummeter für Rezipient, 7) Testgasbehälter, 8) Manometer für Zuleitungen, 9) Zulassventil

3 Versuchsdurchführung und -auswertung

3.1 Aufgabe 1

Das Massenspektrometer wurde nach der im Skript gegebenen Anleitung eingeschaltet und wie gegeben eingestellt. Die Messung wurde mit den vorgegebenen Einstellung durchgeführt (Emissionsstrom der Glühkathode: 0.2mA, Auflösung auf CAL, 100ms pro Kanal, Spannung an der Kathode $U_{KA} = 0V$, Spannung im Formationsraum $U_{FR} = 113V$, Feldachsenpotenzial $U_{FA} = 106V$, Massen 0-100 Th)

3.2 Aufgabe 2

Das Massenspektrum der Restgase im Rezipienten wurde mit LabView aufgenommen. Die Vakuumpumpe war seit Semesterbeginn fortlaufend in Betrieb. Da die letzte Messung der vorherigen Woche mit Luft durchgeführt wurde, erwarten wir im Restgasspektrum hauptsächlich ionisierte Moleküle aus der Luft (Unterabschnitt 3.7). Das aufgenommene Spektrum ist in Abbildung 6 dargestellt. Es wurde für das Masse-Ladung-Verhältnis die Einheit $Thomson = Th = u/e$ verwendet. Die erkannten Molekülfragmente wurden auf den Peaks beschriftet. Einige konnten nicht bekannten Substanzen zugeordnet werden, wie zum Beispiel bei 69Th. Man beobachtet eine leichte Verschiebung der Peaks um etwa 0.3Th nach rechts, dies liegt vermutlich an einer falschen Kalibrierung des Instruments. Die Intensität wurde auf Partialdruck normiert, also so, dass die Summe aller Peaks den totalen Druck von $3.0 \cdot 10^{-7}$ hPa ergibt.

Bei 0-3Th befindet sich außerdem bei jeder Messung eine Stufe. Der Grund dafür ist, dass kleine Massen mit kleiner Feldstärke im Stabsystem gemessen werden. Dabei können schwere Ionen mit ausreichender kinetischer Energie den Detektor erreichen, obwohl sie sich nicht auf einer stabilen Bahn befinden. Dies wird in Abbildung 15 betätigt: bei höherer Beschleunigungsspannung ist die Stufe höher, da die Ionen mit einer höheren Geschwindigkeit durch das Stabsystem geleitet werden.

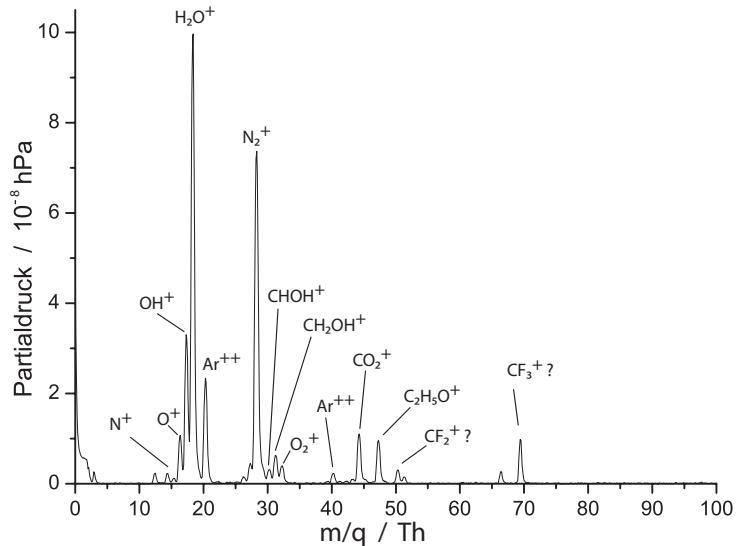


Abbildung 6: Restgasspektrum nach einer Woche Betrieb der Vakuumpumpe auf Partialdruck normiert. Gesamtdruck: $3.0 \cdot 10^{-7}$ hPa

3.3 Aufgabe 3

Das Argon wurde laut Vorschrift in den Hochvakuumrezipienten bis zu einem Druck von $5.3 \cdot 10^{-6}$ hPa eingelassen. Das Spektrum wurde mit der gegebenen Einstellung vermessen (Emissionsstrom: 0.1mA, Auflösung auf CAL, 100ms pro Kanal, gleiche Spannungen wie bei Aufgabe 1) und mit LabView aufgenommen.

3.4 Aufgabe 4

Das Restgasspektrum aus Aufgabe 2 wurde so normiert, dass der H_2O^+ Peak die gleiche Höhe hat wie im Argon-Spektrum und wurde von diesem abgezogen, um . Das daraus entstehende Spektrum wurde auf Partialdruck normiert (Abbildung 7, höhere Massen sind nicht dargestellt, da keine Peaks in diesem Bereich vorhanden sind). Man kann die Peaks von ^{40}Ar einfach und doppelt ionisiert leicht erkennen. Ein Rest von Stickstoff aus der Luft bleibt übrig, obwohl das Restgasspektrum abgezogen wurde. Das liegt vermutlich darin, dass die Turbomolekularpumpe für schwere Moleküle effizienter wirkt, also wurde der Stickstoff besser evakuiert als das Wasser.

Die Luftreste in den Zuleitungen, die mit dem Argon in die Vakuumkammer geleitet wurden, hatten dagegen wahrscheinlich eine höhere Konzentration an Stickstoff.

Unter einigen sehr kleinen übrigen Peak kann das Isotop ^{36}Ar noch zugeordnet werden. Dies ist in einer Konzentration von etwa 0.3% vorhanden. Obwohl dieser Peak sehr klein ist, ist die Zuordnung eindeutig, da weder im Restgasspektrum noch in der Luft weitere Ionen mit $m/q = 36\text{Th}$ vorhanden sind.

Das Argon wurde laut Vorschrift nach der Messung evakuiert und die Zuleitungen mit Luft gespült.

3.5 Aufgabe 5

Aceton und Ethanol wurden wie Argon in die Messapparatur eingelassen und deren Spektren gemessen. Zwischen jeder Messung wurde der Apparat ausreichend evakuiert und mit Luft gespült. Vor jeder Messung wurde ein Restgasspektrum aufgenommen und wie in Aufgabe 4 vom Hauptspektrum abgezogen. Die daraus entstandenen Spektren werden in Aufgabe 6 analysiert.

3.6 Aufgabe 6

Die Zuordnung der Peaks erfolgte mithilfe der Referenztabelle aus dem Skript (siehe Abbildung 17). Bei Isomerie oder leichter chemischen Struktur wurde die Summenformel anstatt der Gruppenformel angegeben.

Aceton Die Strukturformel von Aceton (Propanon) ist in Abbildung 9 dargestellt. Das auf Partialdruck normierte Spektrum ist in Abbildung 8 dargestellt. Zur besseren Übersicht wurde nur der Bereich zwischen 10Th und 60Th abgebildet, da außerhalb dessen keine weiteren Peaks vorhanden sind, außer eine Stufe bei kleinen Massen (siehe Aufgabe 2) und ein Peak unbekannten Ursprungs bei 3Th.

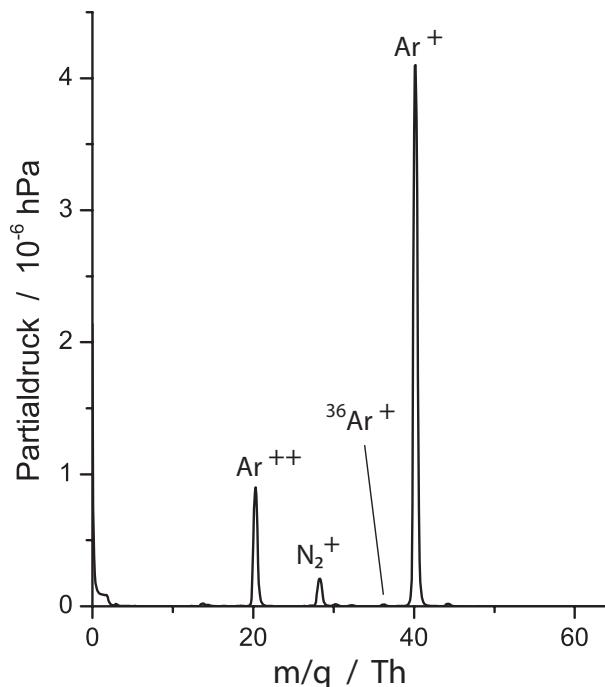


Abbildung 7: Auf Partialdruck normiertes Messspektrum von Argon. Gesamtdruck: $5.2 \cdot 10^{-6}$ hPa

Vor jeder Messung wurde ein Restgasspektrum aufgenommen und wie in Aufgabe 4 vom Hauptspektrum abgezogen. Die daraus entstandenen Spektren werden in Aufgabe 6 analysiert.

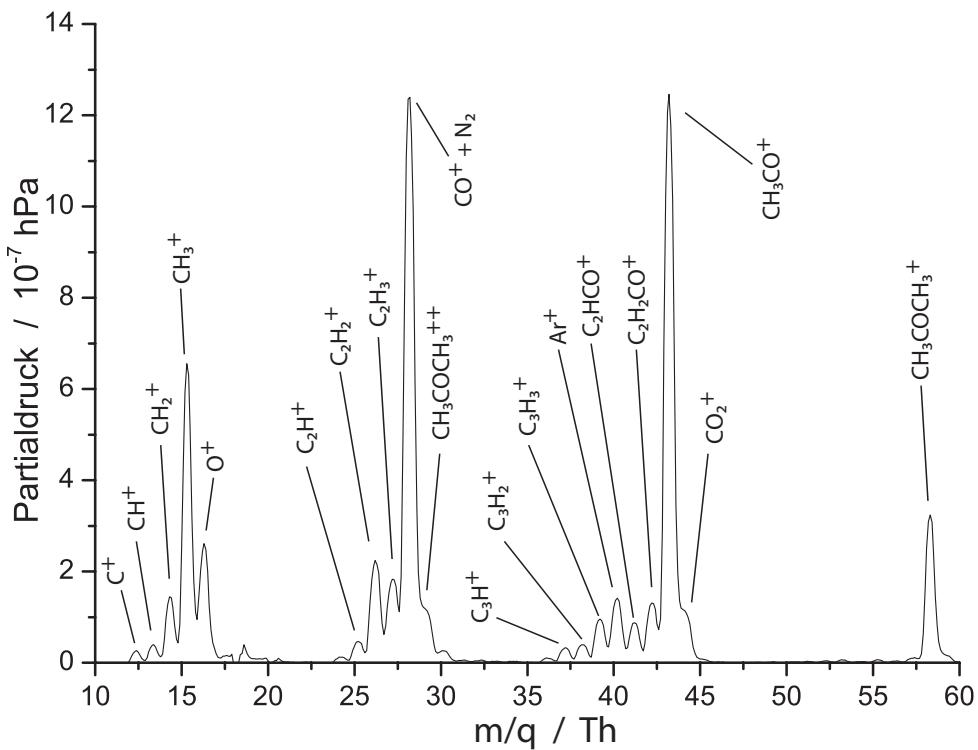


Abbildung 8: Auf Partialdruck normiertes Massenspektrum von Aceton. Gesamtdruck $5.0 \cdot 10^{-6}$ hPa

Es wurden folgende Fragmente beobachtet:

- $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3^+$ mit $m/q = 58\text{Th}$
einfach ionisiertes Aceton
- CO_2^+ mit $m/q = 44\text{Th}$
vermutlich aus Verunreinigung
- $\text{CH}_3 - \text{CO}^+$, $\text{CH}_2 - \text{CO}^+$, $\text{CH} - \text{CO}^+$,
mit $m/q = 43\text{Th}$, 42Th , 41Th
aus der Abspaltung einer Methylgruppe ($-CH^3$) und
von Wasserstoff.
- Ar^+ mit $m/q = 40\text{Th}$
aus dem vorherigen Versuch
- C_3H_3^+ , C_3H_2^+ , C_3H^+ , mit $m/q = 39\text{Th}$, 38Th , 37Th
aus der Spaltung der Doppelbindung mit dem Sauerstoffatom und Abspaltung von
Wasserstoff
- $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3^{++}$ mit $m/q = 29\text{Th}$
zweifach ionisiertes Aceton
- CO^+ mit $m/q = 28\text{Th}$
aus Abspaltung zweier Methylgruppen, überlagert mit N_2^+ aus der Luft
- $\text{C} - \text{CH}_3^+$, $\text{C} - \text{CH}_2^+$, $\text{C} - \text{CH}^+$ mit $m/q = 27\text{Th}$, 26Th , 25Th
aus Spaltung der Doppelbindung mit dem Stauerstoffatom, Abspaltung einer Me-
thylgruppe und von Wasserstoff

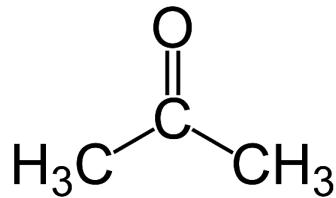


Abbildung 9: Strukturformel des
Acetons

- O^+ mit $m/q = 16\text{Th}$
abgespalten aus dem Aceton, sowie vermutlich aus molekularer Sauerstoff in der Luft
- CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ , C^+
mit $m/q = 15\text{Th}$, 14Th , 13Th , 12Th
aus einer abgespaltenen Methylgruppe und Abspaltung von Wasserstoff

Ethanol Die Strukturformel von Ethanol ist in Abbildung 11 dargestellt. Das auf Partialdruck normierte Spektrum ist in Abbildung 10 dargestellt, wie für Aceton nur von 10Th bis 60Th. In diesem Fall wirkte die Normierung mit dem Restgasspektrum weniger erfolgreich: um keine negativen Werte bei 20Th zu erreichen, verblieben Peaks von Restgasen wie Wasser mit höher Intensität.

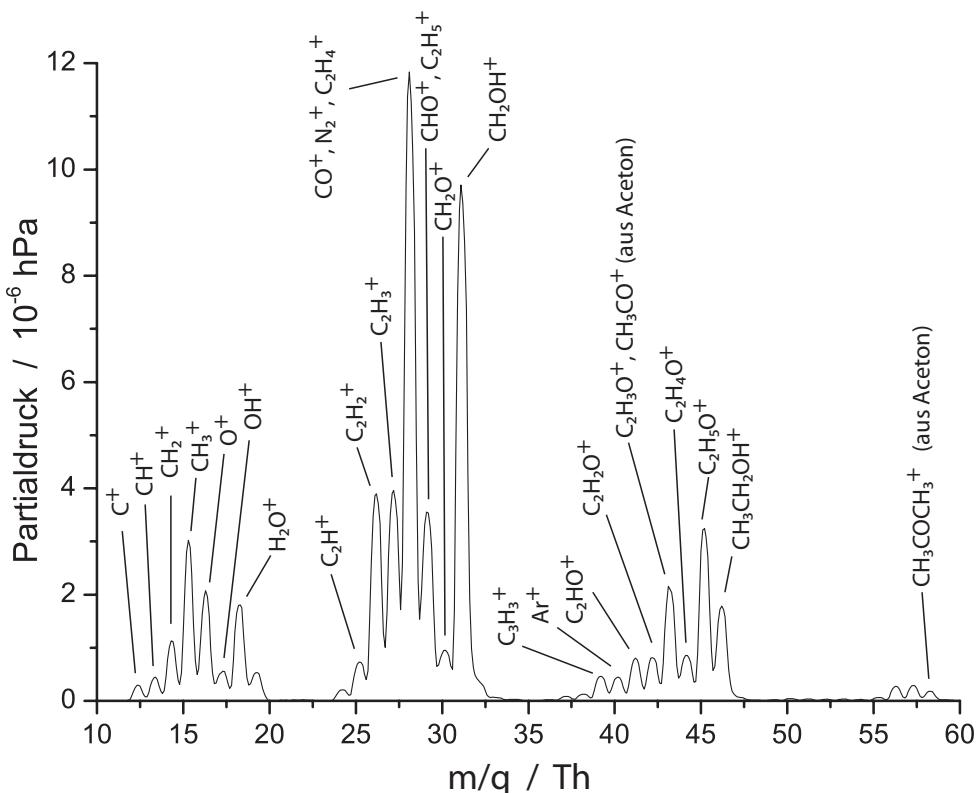


Abbildung 10: Auf Partialdruck normiertes Massenspektrum von Ethanol. Gesamtdruck $5.6 \cdot 10^{-5} \text{ hPa}$

Aus der Ionisation entstehen folgende Fragmente:

- $CH_3 - CH_2 - OH^+$, $C_2H_xO^+$, $x = 5, 4, 3, 2, 1$
mit $m/q = 46\text{Th} \dots 41\text{Th}$
durch Abspaltung von Wasserstoff
- Ar^+ , mit $m/q = 40\text{Th}$
aus dem vorherigen Versuch
- $CH_2 - OH^+$, $CH - OH^+$, COH^+ , CO^+
mit $m/q = 31\text{Th}$, 30Th , 29Th , 28Th
durch Abspaltung einer Methylgruppe und von Wasserstoff

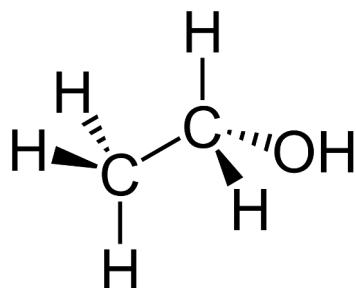


Abbildung 11: Strukturformel des Ethanols

- N_2^+ mit $m/q = 28\text{Th}$
aus der Luft
- $\text{C}_2\text{H}_x^+, x = 5, 4, 3, 2, 1$
mit $m / q = 29 \text{ Th} \dots 25 \text{ Th}$
Abspaltung von Hydroxid und Wasserstoff
- $\text{H}_2\text{O}^+, \text{OH}^+, \text{O}^+$ mit $m/q = 18\text{Th}, 17\text{Th}, 16\text{Th}$
aus Feuchtigkeit in der Luft und OH-Gruppe des Etha-
nols
- $\text{CH}_3^+, \text{CH}_2^+, \text{CH}^+, \text{C}^+$ mit $m/q = 15\text{Th} \dots 12\text{Th}$
durch Abspaltung einer Methylgruppe

3.7 Aufgabe 7

Die Zuleitung wurde vor diesem Versuch drei mal mit Luft gespült, sodass keine Restgase in den Zuleitungen übrig blieben. Es wurde danach Raumluft in die Apparatur eingelassen. Luft besteht aus 21% Sauerstoff, 78% Stickstoff, 1% Argon sowie Spuren an Wasser und Kohlendioxid. Von den enthaltenen Atomen bestehen alle zu über 99.5% aus dem Hauptisotop, außer Kohlenstoff (98.9% ^{12}C und 1.1% ^{13}C), dieser ist jedoch nur in Spuren vorhanden. Man erwartet daher ein einziges Peak für jedes Ion (ein Peak bei 29 Th für $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ wäre eventuell vorhanden, aber nur mit besserer Auflösung sichtbar). Das gemessene Spektrum ist in Abbildung 12 auf Partialdruck normiert dargestellt. Auch vor dieser Messung wurde ein Restgasspektrum aufgenommen und vom Hauptspektrum abgezogen. Das gemessene Spektrum entspricht hervorragend den Erwartungen und zeigt kaum Verunreinigungen.

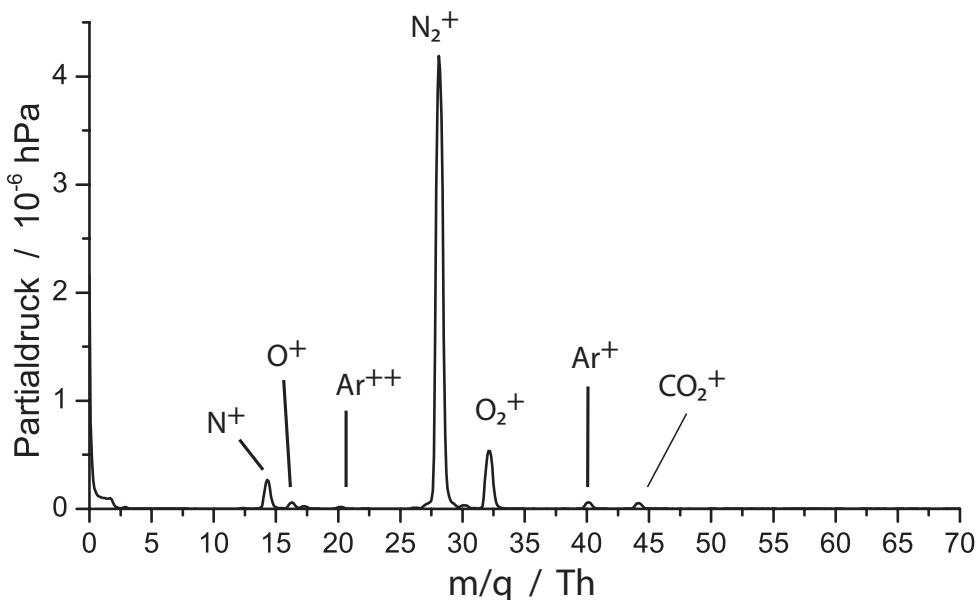


Abbildung 12: Auf Partialdruck normiertes Massenspektrum von Luft. Gesamtdruck $5.2 \cdot 10^{-6} \text{ hPa}$

3.8 Aufgabe 8

- a) Bei konstantem Verhältnis U/V schneidet die Arbeitsgerade den Rand des Stabilitätsbereiches immer an denselben Randpunkten bei (a_1, b_1) und (a_2, b_2) (siehe Abbildung 2b),

d.h. $\Delta b = b_2 - b_1 = const$, und mit $b_0 = 0.706 \Rightarrow b_0/\Delta b = const$.

Der Bereich Δb entspricht dem Massenbereich

$$\Delta m = m(b_2) - m(b_1) = \frac{2qV}{r_0^2\omega^2} \cdot \left(\frac{1}{b_2} - \frac{1}{b_1} \right) \propto V \quad (9)$$

Teilt man jetzt die zu untersuchende Masse $m(b_0) = 2qV/r_0^2\omega^2b_0$ durch den Ungenauigkeitsbereich Δm , so erhält man

$$\frac{m(b_0)}{\Delta m} = \frac{1/b_0}{1/b_2 - 1/b_1} = const \quad (10)$$

dies ist konstant, da alle drei Stellen b_0, b_1, b_2 an festem Ort liegen. Damit ist das Auflösungsvermögen $R = m/\Delta m$ des Spektrometers unabhängig von der zu untersuchenden Masse und kann durch das Verhältnis $U/V < 0.1678$ eingestellt werden.

b) Das Luftspektrum wurde bei verschiedenen Auflösungen "2" bis "6" in ganzzahligen Schritten aufgenommen, wobei die Auflösung am Steuergerät auf VAR eingestellt wurde (Massen/Ladung von 0Th bis 50Th, 0.1 Schrittweite, 200ms pro Kanal). Die Spektren wurden so normiert, dass das Grundniveau von allen Spektren bei null liegt. Eine Normierung auf Partialdruck ist hier nicht sinnvoll, da man die Intensitäten nicht mehr vergleichen könnte.

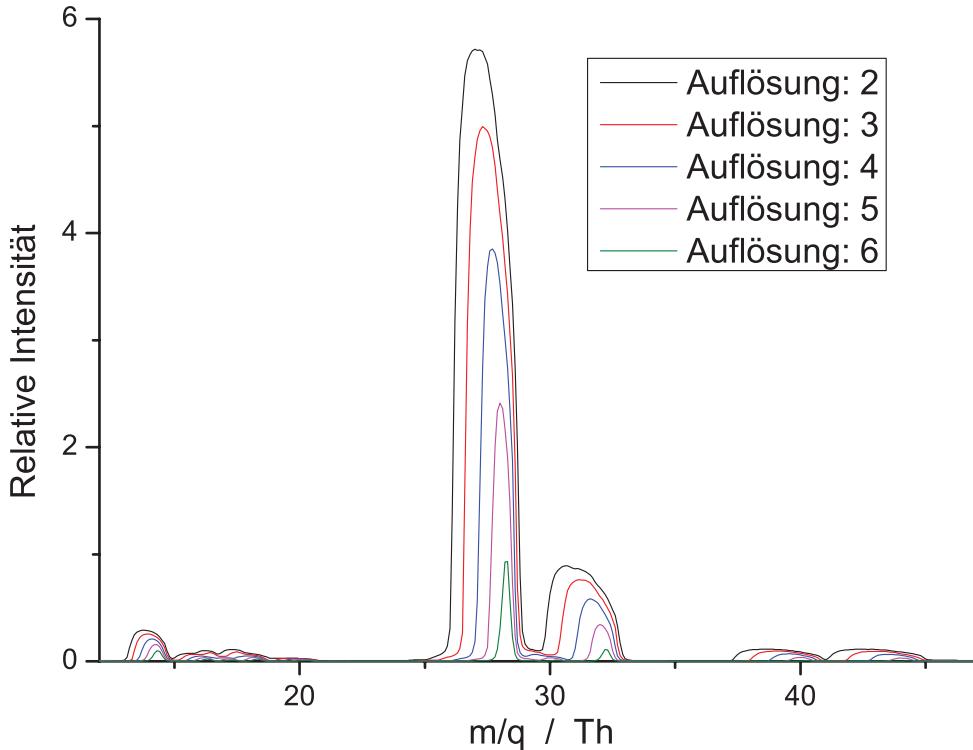


Abbildung 13: Massenspektren von Luft bei verschiedenen Auflösungen. Die Spektren sind so normiert, dass die Grundniveaus einer relativen Intensität von 0 entsprechen. Druck: $5.2 \cdot 10^{-6}$ hPa

Die Spektren sind gemeinsam in Abbildung 13 dargestellt. Man kann erkennen, dass eine niedrigere Auflösung zu einer Verbreiterung der Peaks, einer Verschiebung zu kleinerem Massen-Ladungsverhältnis und einer größeren Intensität führt. Wenn die Auflösung verkleinert wird, so verringert man die Steigung der Arbeitsgeraden im Stabilitätsdiagramm

(Abbildung 2). Der Bereich der Arbeitsgerade Δm , in dem Massen durchgelassen werden, wird daher größer. Dies führt zu einer höheren Intensität und einer Verbreiterung der Peaks. Die Verbreiterung ist jedoch nicht symmetrisch, da der Stabilitätsbereich nicht symmetrisch zu der Spitze des Bereiches ist. Bei einer Vergrößerung der Spannungsamplituden U und V bewegt sich die Masse eines Ions auf der Arbeitsgeraden nach rechts oben in den Stabilitätsbereich hinein. Da der Stabilitätsbereich links von seiner Spitze breiter als rechts davon ist, verschiebt sich der Massenpeak des Ions zu kleinerem Massen-Ladungsverhältnis.

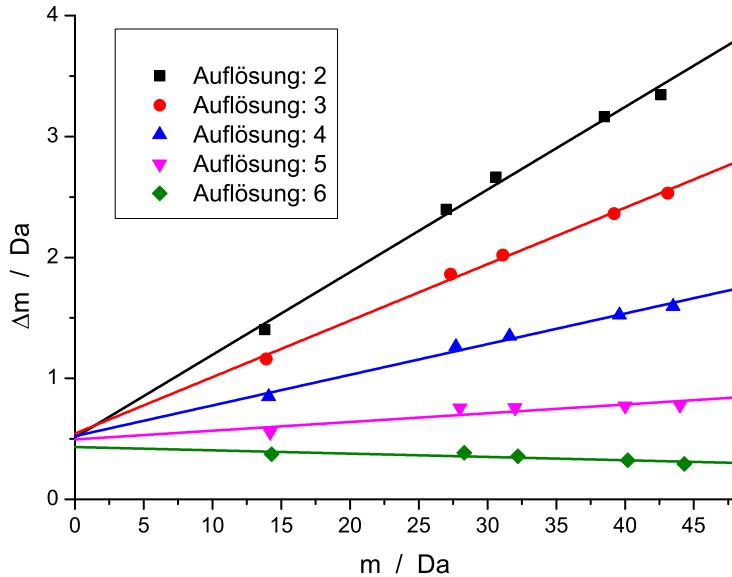


Abbildung 14: Halbwertsbreite Δm verschiedener Massen in Abhängigkeit von m bei verschiedenen Auflösungen

In Abbildung 14 ist die Halbwertsbreite Δm von mehreren Peaks in Abhängigkeit von der zugehörigen Masse m dargestellt. Eine Proportionalität zwischen Δm und m setzt einen linearen Verlauf durch den Ursprung voraus. Der lineare Verlauf ist zwar erkennbar, jedoch schneiden die Geraden nicht den Ursprung, sondern die Δm -Achse in einem Punkt bei ca. 0.4 bis 0.5 Dalton. Dies liegt daran, dass man keine perfekte Auflösung des Spektrometers erreichen kann. Thermische Effekte, Ungenauigkeiten der Bauweise, Schwankungen der angelegten Spannungen und Ungenauigkeiten des Photomultipliers führen zu einer natürlichen Verbreiterung der Peaks. Diese ist unabhängig von der eingestellten Auflösung, wie der relativ schmale Schnittbereich der Geraden mit der Δm -Achse bestätigt. Man kann außerdem erkennen, dass die Steigung der Geraden bei Verringerung der Auflösung zunimmt. Bei der höchsten eingestellten Auflösung liegen die Werte ungefähr auf der Höhe der natürlichen Ungenauigkeit (Schnittpunkt mit der Δm -Achse), die bei höherer Masse leicht fallend ist. Dies könnte daran liegen, dass bei höheren Feldstärken im Stabsystem und höherer Masse die thermischen Einflüsse kleiner sind.

- c) Es wurden Spektren bei verschiedenen Spannungen U_{FA} zwischen 0V und 110V aufgenommen. Dies entspricht einer Variation der Beschleunigungsspannung $U_B = U_{FR} - U_{FA} = 113V - U_{FA}$. Die Spektren sind in Abbildung 15 ohne Normierung dargestellt, damit man die relativen Intensitäten vergleichen kann.

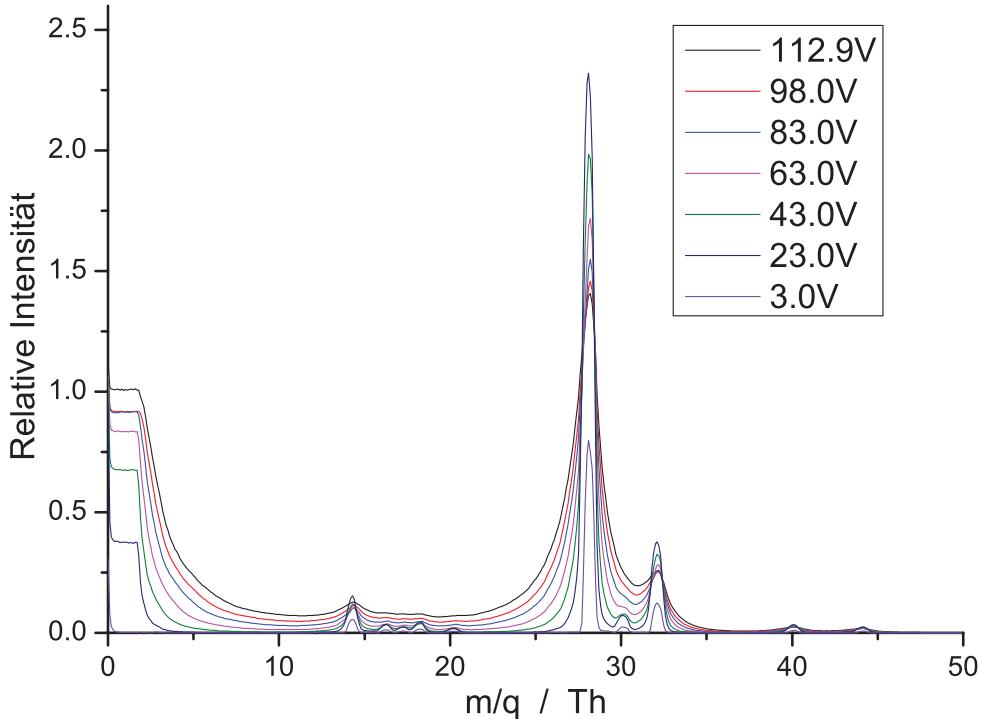


Abbildung 15: Spektren von Luft bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen U_B . Druck: $5.0 \cdot 10^{-6}$ hPa

Aus der Graphik kann man erkennen, dass die Auflösung mit steigender Beschleunigungsspannung abnimmt, denn ein Ion mit großer Geschwindigkeit passiert das Stabsystem schneller und wird bei leicht abweichender Masse immer noch detektiert, da es nicht schnell genug abgelenkt wird. Im Gegensatz zur Graphik in Aufgabe 8b kann man erkennen, dass sich die Position der Peaks bei einer Veränderung der Beschleunigungsspannung nicht verschiebt. Das Verhalten der Auflösung in Abhängigkeit von der Anzahl der Oszillationen wird im Folgenden näher untersucht:

Die Flugzeit eines Ions durch das Stabsystem ergibt sich aus der Beschleunigungsspannung U_B :

$$\frac{1}{2}mv^2 = eU_B \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2eU_B}{m}} \quad (11)$$

mit der Geschwindigkeit v und Masse m des Ions. Die Anzahl der Oszillationen im Stabsystem N ergibt sich aus dem Produkt der Frequenz $\nu = 2.5\text{MHz}$ mit der Flugzeit durch das Stabsystem t :

$$N = \nu t = \nu \frac{l}{v} = \nu l \sqrt{\frac{m}{2eU_B}} \quad (12)$$

mit der Länge des Stabsystems $l = 10\text{cm}$.

Die Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Anzahl an Oszillationen für die Peaks von Stickstoff und Sauerstoff wurde in Abbildung 16 dargestellt. Wie man leicht erkennt, erreicht man mit einer höheren Anzahl an Schwingungen (d.h. kleinere Geschwindigkeit) eine bessere Auflösung. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Ionen mit höher Geschwindigkeit durch das Stabsystem passieren können, obwohl sie sich auf einer leicht instabilen Bahn befinden.

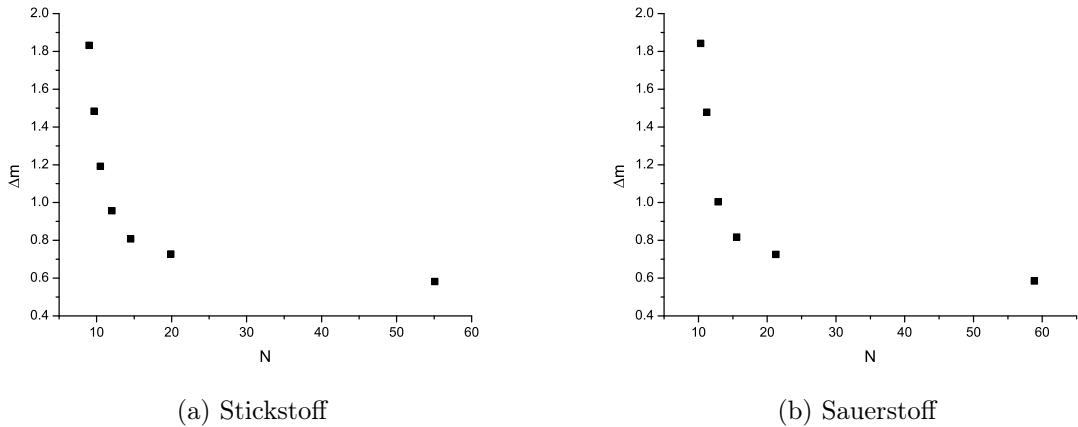


Abbildung 16: Halbwertsbreite Δm der Peaks in Abhängigkeit von der Anzahl N an Schwingungen im Stabsystem

4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Versuch wurden die Massenspektren unterschiedlicher Gase mit einem Quadrupolmassenspektrometer analysiert. Dieses Instrument basiert auf der Ablenkung geladener Teilchen in einem elektrischen Quadrupolfeld. Dieses wird so angelegt, dass nur Ionen mit einem bestimmten Masse-zu-Ladung Verhältnis zu einem Detektor durchgelassen werden.

Es wurden die Spektren von Luft, Argon, Aceton und Ethanol analysiert. Alle Spektren erwiesen sich als sehr gut auswertbar. Vor jeder Messung wurde ein Restgasspektrum aufgenommen, um die im Instrument übrigbleibenden Gase zu berücksichtigen. Eine noch bessere Qualität der Spektren wäre möglich, wenn man die Zuleitungen zur Vakuumkammer vor dem Einlassen eines Testgases mit dem Testgas selbst anstatt mit der Luft spülen würde.

Des Weiteren wurden die Spektren in Abhängigkeit von der eingestellten Auflösung und Beschleunigungsspannung beobachtet. Es zeigte sich, dass niedrigere Spannungen zu einer besseren Auflösung führen.

5 Anhang

Tabelle 2: Relative Ionenströme von Bruchstückionen. Der größte Wert ist jeweils auf 100 % gesetzt. Angegeben sind typische Werte. Die genauen Daten bei einem Gerät hängen von den Betriebsparametern der Ionenquelle und des Analytorsystems ab [1, 2].

z/q	2 Wasserstoff H ₂	4 Helium He	16 Methan CH ₄	17 Ammoniak NH ₃	18 Wasser H ₂ O	20 Neon Ne	26 Acetylen C ₂ H ₂	28 Stickstoff N ₂	28 Kohlenmonoxid CO	28 Äthylen C ₂ H ₄	30 Ethan C ₂ H ₆	30 Stickoxyd NO	32 Sauerstoff O ₂	32 Methanol CH ₃ OH	40 Argon Ar	42 Propen C ₃ H ₆	44 Kohlendioxid CO ₂	44 Distickstoffoxyd N ₂ O	46 Äthanol C ₂ H ₅ OH	46 Sicksulfat oxyd NO ₂	46 Antisensäure HCO-OH	58 Butan C ₄ H ₁₀	58 Aceton CH ₃ COCH ₃				
2	100,0				0,7																						
4		100,0																									
12			2,4																								
13			7,8																								
14				16,0	2,2																						
15				70	7,5																						
16				100,0	80,0	1,8																					
17				1,2	100,0	26																					
18					0,4	100,0																					
19						0,1																					
20						0,3	100,0																				
21						0,3																					
22						10,2																					
24							5,6																				
25							20,1																				
26							100,0																				
27								62,3	22,2																		
28								2,8																			
29								0,2	100,0	100,0	100,0	100,0															
30								0,7	1,2	2,2	20,0	22,2	100,0														
31														0,4	100,0												
32														0,2	100,0	66,7											
33														0,1	100,0	1,0											
34														0,4	100,0	0,1	100,0										
35															0,3	13,4	0,4									2,1	
36														0,1	20,3	4,6										2,3	
37																74,0	20,2										
38																100,0	29,0	2,6									
39																100,0	15,0										
40																69,6	4,8	1									
41																	100,0	24,0	45,7	10							
42																	1,2	0,8	5	10,0							
43																	0,3	36	37,0	47,6							
44																		18	60,9	100,0	100,0						
45																											
46																											

Abbildung 17: Referenzwerte der Massenspektren einiger Elemente