

Versuchsprotokoll

Quadrupol-Massenfilter

von

Moritz Dahm, Ole Kleinjung, Felix Möckel

Tutorin: Kati Hubmann

Fortgeschrittenenpraktikum, WS 2024/25
Berlin, 13.11.2024

Freie Universität Berlin
Fachbereich Physik

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1 Einleitung | 3 |
| 2 Theorie | 3 |
| 2.1 Quadrupol | 3 |
| 2.2 Quadrupolpotential im Quadrupol-Massenfilter ⁴ | 3 |
| 2.3 Bewegungsgleichungen der Ionen ⁴ | 5 |
| 2.4 Stabilitätsdiagramm ⁴ | 5 |
| 2.5 Massenspektren und dynamische Messung | 6 |
| 3 Funktionsweise und Aufbau des Quadrupol-Massenspektrometers | 6 |
| 3.1 Aufbau | 6 |
| 3.2 Vakuumpumpen | 7 |
| 4 Aufgaben und Durchführung | 9 |
| 4.1 Aufnehmen der Massenspektren | 9 |
| 4.2 Untersuchung der Auflösung mit Massenspektren von Luft | 9 |
| 4.3 Variation der Beschleunigungsspannung und Verbindung zur Auflösung | 9 |
| 5 Auswertung | 9 |
| 5.1 Methodik | 9 |
| 5.2 Massenspektrum Argon | 11 |
| 5.3 Vorwort zu Aceton und Ethanol | 12 |
| 5.4 Massenspektrum Aceton | 12 |
| 5.5 Massenspektrum Ethanol | 14 |
| 5.6 Massenspektrum Luft | 15 |
| 5.7 Auflösung | 16 |
| 5.7.1 Massenspektren Luft bei verschiedenen Auflösungen | 16 |
| 5.7.2 Variation der Beschleunigungsspannung | 18 |
| 6 Diskussion | 20 |
| 6.1 Diskussion der allgemeinen Messergebnisse | 20 |
| 6.2 Diskussion über Auswertungsmethode | 20 |
| 7 Quellen | 21 |

1 Einleitung

Im Allgemeinen wird Massenspektrometrie dazu benutzt, Gasgemische bei niedrigem Druck quantitativ und qualitativ zu analysieren². Dadurch können Erkenntnisse über die Zusammensetzung von Stoffen gewonnen werden. Dementsprechend findet Massenspektrometrie unter anderem Anwendung bei der Analyse von Objekten aus dem Weltraum, bei der Erforschung einzelner Zellen oder bei Qualitätskontrollen von Medikamenten¹. Jedes Massenspektrometer besteht aus drei Hauptbestandteilen: Eine Ionenquelle, ein Massenfilter und ein Ionendetektor, welche innerhalb eines Hochvakuums betrieben werden². Der Quadrupol-Massenfilter (QMF), der im Folgenden näher diskutiert wird, ist eine mögliche Art eines Massenfilters in der Massenspektrometrie. In diesem Versuch werden die Massenspektren von Argon, Aceton, Ethanol und Luft aufgenommen und analysiert. Des Weiteren wird die Auflösung des Massenspektrometers untersucht.

2 Theorie

2.1 Quadrupol

Das Potential einer beliebigen Ladungsverteilung kann über eine Multipolentwicklung in Terme entwickelt werden, die unterschiedlich stark mit dem Abstand zu der Ladungsverteilung abfallen. Der Term dieser Entwicklung, der mit r^{-3} abfällt, wobei r der Abstand zur Ladungsverteilung ist, wird Quadrupol genannt. Realisieren lässt sich ein reiner Quadrupol, also eine Ladungsverteilung, die nur aus dem Term besteht, der mit r^{-3} abfällt, beispielsweise wie in Abb. 1.

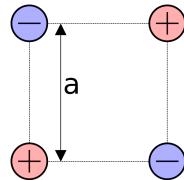


Abbildung 1: Mögliche Ladungsverteilung eines Quadrupols. In einer Ebene befinden sich 4 Punktladungen mit gleichem Betrag an den Ecken eines Quadrats, sodass die Nachbarn einer Ladung entgegengesetzt geladen sind. Der Abstand zwischen benachbarten Ladungen ist gleich.³

2.2 Quadrupolpotential im Quadrupol-Massenfilter⁴

Im QMF sind vier Elektroden wie in Abb. 2 angeordnet und bilden einen Quadrupol analog zu Abb. 1.

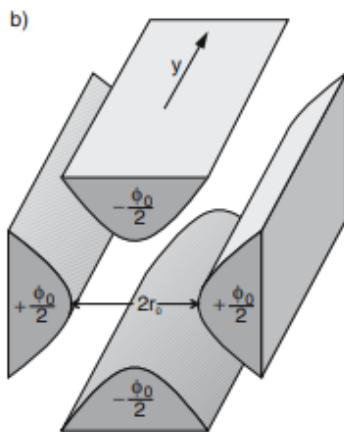


Abbildung 2: ⁴Vier Stabelektroden, die als Massenfilter dienen. Gegenüberliegende Elektroden liegen auf dem gleichen Potential. Der Abstand gegenüberliegender Elektroden beträgt $2r_0$.

Durch die Potentiale, auf denen die Elektroden liegen, entsteht ein Potential im Inneren der Elektroden, welches durch

$$\Phi(x, z) = \frac{\Phi_0}{2r_0^2}(x^2 - z^2) \quad (1)$$

beschrieben werden kann. Dabei ist das Koordinatensystem so gewählt, dass die Elektroden parallel zur y-Achse liegen, r_0 ist die Hälfte des Abstands zweier gegenüberliegender Elektroden und Φ_0 ist der Potentialunterschied zwischen jeweils zwei benachbarten Elektroden (vgl. Abb. 2). Die Äquipotentiallinien dieses Potentials sind in Abb. 3 dargestellt.

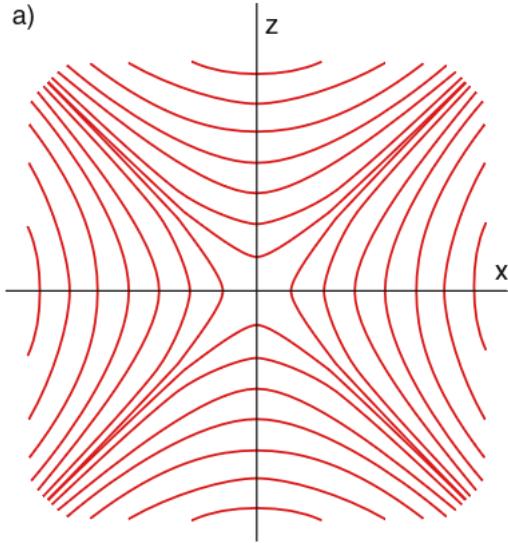


Abbildung 3: Äquipotentiallinien des Potentials in Gl. (1) innerhalb der Elektroden [4].

Über

$$\vec{E}(x, z) = -\nabla\Phi \quad (2)$$

ergibt sich das elektrische Feld $\vec{E}(x, z)$ in x- und z-Richtung mit $+q$ als Ladung der Ionen als:

$$E_x = -\frac{\Phi_0}{r_0^2}x \quad E_z = \frac{\Phi_0}{r_0^2}z \implies F_x = -q\frac{\Phi_0}{r_0^2}x \quad F_z = q\frac{\Phi_0}{r_0^2}z \quad (3)$$

Dabei sind $F_{x,z}$ die Kräfte in x- und z-Richtung.

Demnach wirkt in x-Richtung eine rücktreibende Kraft, die dadurch zu erklären ist, dass bei F_x ein Minuszeichen steht. Ist die Auslenkung in x-Richtung positiv, so wirkt eine Kraft in negative x-Richtung und umgekehrt (vgl. Gl. (3)). Das ist die DGL eines harmonischen Oszillators, das Ion oszilliert also in der xy-Ebene. In z-Richtung wirkt eine Kraft, welche das Ion von der y-Achse wegtriebt. Das liegt daran, dass bei positiver Auslenkung in z-Richtung eine Kraft in positive z-Richtung wirkt, bei negativer Auslenkung eine negative Kraft (vgl. Gl.(3)). Mit dem Potential in Gl. 1 würden also alle Ionen in diesem Feld nach einer bestimmten Zeit an die Elektroden stoßen und somit nicht durch den Massefilter durchkommen. Um dem entgegenzuwirken, wird eine zusätzliche Wechselspannung an die Elektroden auf der z-Achse angelegt:

$$\Phi_0(t) = U + V \cos \omega t \quad (4)$$

U ist dabei die ursprüngliche zeitlich konstante Spannung zwischen benachbarten Elektroden Φ_0 , V der maximale Wert der Wechselspannung und ω die Frequenz der Wechselspannung.

Diese Wechselspannung sorgt dafür, dass die Ionen abwechselnd entweder in der x- oder z-Richtung stabilisiert bzw. destabilisiert werden. Dies lässt sich leicht an den jetzt zeitabhängigen Kräften

$$F_x(t) = -q\frac{\Phi_0(t)}{r_0^2}x \quad F_z(t) = q\frac{\Phi_0(t)}{r_0^2}z \quad (5)$$

erkennen. Das Potential oszilliert mit der Frequenz ω zwischen $U + V$ und $U - V$. Ist $V > U$, so oszilliert das Potential zwischen einem positiven und einem negativen Wert. Es wirkt also innerhalb einer Periode der Wechselspannung erst eine rücktreibende Kraft in x-Richtung und die Teilchen bewegen sich in z-Richtung auf die Elektroden zu, dann eine rücktreibende Kraft in z-Richtung und die Ionen bewegen sich in x-Richtung auf die Elektroden zu. So kann die Bewegung der Ionen in dem Filter stabilisiert werden, indem die Wechselspannung immer dann das Vorzeichen ändert, wenn die Ionen kurz davor sind in einer der Richtungen an die Elektroden zu stoßen.

2.3 Bewegungsgleichungen der Ionen⁴

Aus Gl. (5) ergeben sich die folgenden Differentialgleichungen für die Ionen innerhalb des QMS:

$$\ddot{x} = -\frac{qx}{mr_0^2}\Phi_0(t) \quad \ddot{z} = \frac{qz}{mr_0^2}\Phi_0(t) \quad (6)$$

Um diese Differentialgleichungen zu vereinfachen werden die Parameter a , b und τ wie folgt eingeführt:

$$a = \frac{4qU}{mr_0^2\omega^2} \quad b = \frac{2qV}{mr_0^2\omega^2} \quad \tau = \frac{1}{2}\omega t \quad (7)$$

Dabei ist m die Masse der Ionen.

Die vereinfachten DGL's ergeben sich als

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

mit $\ddot{x} = \frac{dx^2}{d^2\tau} \frac{\omega^2}{4}$.

Je nach den Werten der Parameter a und b ist die Lösung der Differentialgleichungen stabil oder instabil. Dabei bedeutet stabil, dass die Ionen in der x-z-Ebene so schwingen, dass diese die Elektroden nicht berühren. Instabil bedeutet, dass die Schwingungen in der Ebene stärker werden und die Ionen an die Elektroden stoßen, bevor sie den Massenfilter durchquert haben. Da die Stabilität der Lösung nur von diesen beiden Parametern abhängt, lässt sich ein a-b Diagramm, auch Stabilitätsdiagramm genannt, erstellen.

2.4 Stabilitätsdiagramm⁴

Ein Stabilitätsdiagramm besteht aus einem zweidimensionalen Koordinatensystem, wobei auf der y-Achse die Werte für den Parameter a und auf der x-Achse die Werte für den Parameter b aufgetragen werden. Es können dann Bereiche von Werten der beiden Parameter markiert werden, in denen die Lösung der Differentialgleichungen (8) stabil sind (vgl. Abb. 4).

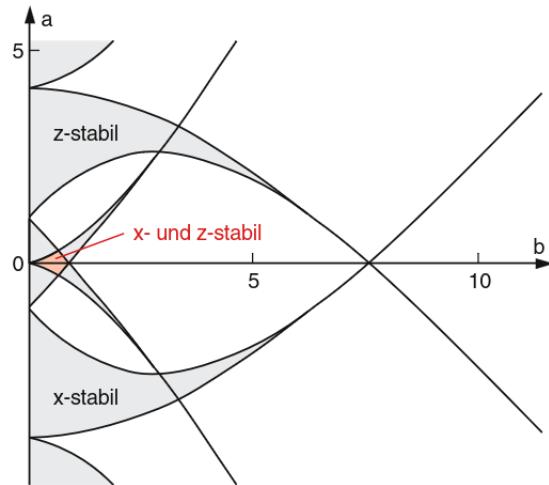


Abbildung 4: ⁵Stabilitätsdiagramm für QMF. In den grauen Bereichen sind die Lösungen der DGL's für eine Richtung stabil (x oder z). Im orange markierten Bereich sind die Lösungen in beiden Richtungen stabil und das Ion durchquert den Massenfilter.

Über die Definitionen von a und b in Gl. (7) ergibt sich der Zusammenhang

$$a = \frac{2U}{V}b \quad (9)$$

Diese Beziehung der Parameter wird auch als Arbeitsgerade bezeichnet. Des Weiteren kann jeder Masse m ein Punkt im Stabilitätsdiagramm zugeordnet werden, indem der Wert für m in die Definitionen von a und b eingesetzt wird. Weil diese aber den Zusammenhang in Gl. (9) erfüllen, liegt jede Masse auf der Arbeitsgeraden (vgl. Abb. 5). Nur Massen, die in dem stabilen Bereich liegen, werden durch den Massenfilter durchgelassen. Welche Massen in dem stabilen Bereich liegen, kann über das Verhältnis $\frac{a}{b} = \frac{2U}{V}$ gesteuert werden, da dies die Steigung der Arbeitsgeraden ist. Ist die Steigung dieser Geraden flach, so liegen viele Punkte im stabilen Bereich

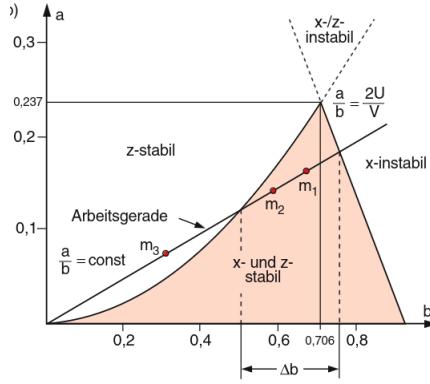


Abbildung 5: Ausschnitt des Stabilitätsdiagramms für $a < 0,237$ und $b < 0,9$. Arbeitsgerade ist mit Beispielwerten m_1 , m_2 und m_3 für die Masse m aufgetragen. Für diese bestimmte Arbeitsgerade würden es die Massen m_1 und m_2 durch den Massenfilter schaffen, die Masse m_3 nicht. Δb ist das Intervall, in dem die Werte auf der Arbeitsgeraden stabil sind.⁴

(siehe Abb. 5). Je größer die Steigung der Geraden wird, desto weniger Punkte liegen im stabilen Bereich und desto weniger Massen schaffen es durch den Filter.

In Abb. 5 ist zu erkennen, dass es für eine bestimmte Arbeitsgerade ein Intervall an Massen gibt, welche in dem stabilen Bereich liegen. Dieses Intervall wird mit Δm bezeichnet und dafür benutzt, die Auflösung A zu definieren

$$A = \frac{m}{\Delta m} \quad (10)$$

Die Auflösung kann demnach über die Steigung der Arbeitsgeraden variiert werden. Die Auflösung kann außerdem aus den Massenspektren abgelesen werden, indem die spezifische Masse, bei der ein Peak zu sehen ist, durch die Breite des Peaks bei halber Höhe (FWHM) geteilt wird.

2.5 Massenspektren und dynamische Messung

In den finalen Massenspektren wird der Partialdruck über die spezifische Masse $\frac{m}{q}$ aufgetragen. Der Partialdruck ist dabei der Anteil des gesamten Drucks des Gases, der durch ein bestimmtes Muttermolekül, Mutteratom oder Fragment des Gases erzeugt wird⁵. Die einzelnen Muttermoleküle und Fragmente unterscheiden sich in ihren Massen und können ionisiert werden. Sie durchlaufen dann den Massenfilter, wobei der Strom am Detektor gemessen wird, der durch die Ionen bestimmter spezifischer Massen hervorgerufen wird. Misst man also für eine bestimmte Einstellung des Massenfilters einen starken Strom, kann man daraus schließen, dass es relativ viele Ionen mit dieser spezifischen Masse in dem Gas gibt. Zusätzlich werden manche Moleküle mehrfach ionisiert. Das ist unter anderem der Grund dafür, dass bei den Massenspektren die spezifische Masse benutzt wird. Um das Massenspektrum zu erstellen, wird dynamisch gemessen. Das bedeutet praktisch, dass die Fläche im Stabilitätsdiagramm, in der die Bahnen stabil sind, während der Messung verändert wird. Die Intervalle von a und b , in denen die Bahnen stabil sind, bleiben allerdings gleich. Was verändert wird ist die Frequenz ω , welche die beiden Parameter a und b gleichermaßen skaliert. Wird ω beispielsweise kleiner gemacht, so wird jeder Masse ein größerer a und b Wert zugeordnet. So kann über die Frequenz eingestellt werden, welche Massen durch den Massenfilter gelangen (Informationen über dynamische Messung aus dem Vorgespräch mit der Tutorin).

3 Funktionsweise und Aufbau des Quadrupol-Massenspektrometers

3.1 Aufbau

Das Quadrupol-Massenspektrometer (kurz QMS) besteht aus einem Rezipient, in den über ein Dosierventil das zu untersuchende Testgas eingeführt wird. Für die tatsächliche Untersuchung des Gases ist ein Restgasanalysator zusammen mit einem Steuergerät (*QMG 111B, Balzers*) an den Rezipient angeschlossen. Dieser Restgasanalysator wiederum ist mit einem Computer verbunden, auf dem mit Hilfe eines LabView-Programms die Massenspektren aufgenommen werden. Ebenso an den Rezipienten angeschlossen ist eine Turbomolekul- und eine Membranpumpe, die zur Bereitstellung des Vakuums verwendet werden. Um den benötigten niedrigen Druck überprüfen und konstant halten zu können, ist außerdem ein Druckmessgerät bestehend aus einem Ionisationsvakuumeter mit einer Kaltkathode angeschlossen (Vakuum- und Pumpensystem von *Pfeiffer Vacuum*). Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 6 zu sehen. Das Innere des Rezipienten ist schematisch in Abbildung

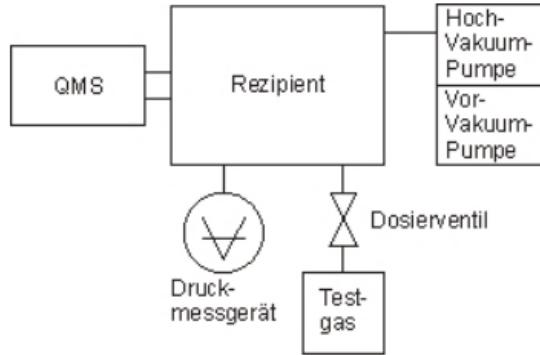


Abbildung 6: ²Schematischer Aufbau Quadrupol-Massenspektrometer. Die Abkürzung QMS in dieser Abbildung kennzeichnet der Restgasanalysator und das Steuergerät, welche zusammen manchmal auch als Quadrupol-Massenspektrometer bezeichnet werden.

7 dargestellt. An einer beheizten Kathode (Glühkathode KA) wird mithilfe von einer Heizspannung thermische Energie erzeugt, die Elektronen aus der Kathode freisetzt. Diese werden von einer Wehnelt-Elektrode (W) beschleunigt und fokussiert, um dann als kompakter Strahl in den Formationsraum (FR) zu gelangen. Im Formationsraum stoßen die Elektronen mit den Gasmolekülen, wodurch diese ionisiert werden. Dabei stoßen die Elektronen inelastisch mit den Molekülen und geben einen Teil ihrer kinetischen Energie an ein oder mehrere Schalenelektronen des Gasmoleküls ab. Ist die vom Schalenelektron aufgenommene Energie groß genug, wird dieses vom Molekül gelöst und wird zu einem freien Elektron². Der Elektronenstrahl hat eine Energie von ungefähr 70 eV². Es bleiben nach einem Stoß positiv geladenen Gasionen zurück. Die Gasionen werden dann mit der Formationsraumspannung durch die Eintrittsblende (EB) zum Quadrupol-Massenfilter geleitet, wo sie mit Hilfe der Feldachsenspannung abgebremst werden, damit sie sich nicht zu schnell durch den Filter bewegen². Die Kathodenspannung, Formationsraumspannung und die Feldachsenspannung werden mit einem Voltmeter gemessen (*Keithley, 197 Autoranging Microvolt DMM*).

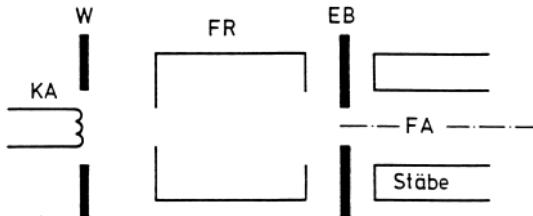


Abbildung 7: ²Schematischer Aufbau Rezipient

Wie bereits in der Theorie erklärt, dienen die Stabelektroden in Abb. 2 als Massenfilter. An die Elektroden wird eine Spannung bestehend aus einer Kombination aus Gleich- und Wechselspannung angelegt². Die Gasionen können jetzt, wie in der Theorie beschrieben (Kap. 2.2-2.4), der spezifischen Masse nach gefiltert werden. Dabei wird während der Messung dynamisch geändert, welche Massen durch den Massenfilter gelangen (siehe Theorie 2.5). Indem ein Ionendetektor hinter den Stabelektroden die Menge der Gasionen detektiert, die nicht an die Elektroden gestoßen sind, kann so die Häufigkeit der spezifischen Massen ermittelt werden.

Um die Massenspektren optimal aufnehmen zu können, ist es notwendig, dass die mittlere freie Weglänge der Ionen deutlich größer ist als die zurückzulegende Flugstrecke der Ionen. So können Stöße vermieden werden. Deshalb wird die Erzeugung eines starken Vakuums benötigt.

3.2 Vakuumpumpen

Für den QMF werden drei unterschiedliche Pumpen benötigt: Neben der Turbomolekular- und Membranpumpe, welche das benötigte Vakuum erzeugen, wird außerdem eine Drehschieberpumpe benötigt, die für die Zuleitungen bis zum Dosierventil genutzt wird, bevor diese mit dem Testgas geflutet werden können. Es soll kurz auf die Funktionsweise der verschiedenen Pumpen eingegangen werden: Die Turbomolekularpumpe arbeitet gemäß dem Prinzip einer Molekularpumpe, die eine molekulare Strömung nutzt, und ist turbinenartig geformt. Die Präsenz dieser Strömung ist notwendige Voraussetzung für die Arbeit der Turbomolekularpumpe, weshalb eine andere

Vakuumpumpe vorangeschaltet werden muss¹⁹. Die Turbomolekularpumpe besteht aus Ebenen von Rotor- und Statorscheiben, welche koaxial angeordnet sind, radial verlaufen und jeweils abwechselnd aufeinander folgen (Abb. 8a). Der Antrieb erfolgt über einen elektrischen Motor, der sich auf der Rotorachse befindet. Durch hinreichend schnelle Bewegung der Rotorschäufeln wird ein Impulsübertrag auf die Gesteilchen ermöglicht¹⁸. Dabei werden sehr große Drehzahlen erreicht (zehntausende Umdrehungen pro Minute)¹⁹. Trifft nun ein Gasteilchen auf eine der Turbinenschäufeln, folgt eine Beschleunigung in Rotations- und Pumprichtung. Die Schäufeln der nächsten Statorscheibe bewirken eine Weiterleitung in den Bereich der nächsten Turbinenscheibe usw. Aufgrund der erwähnten Anforderungen kann die Turbomolekularpumpe nur bis zu Vorvakuumdrücken arbeiten, die in der Größenordnung von einigen 10 Pa liegen. Wenn die Pumpe an zu großem Vorvakuumdruck (oder noch größerem Druck) betrieben wird, kommt es sehr schnell zur Zerstörung der Schäufeln²¹.

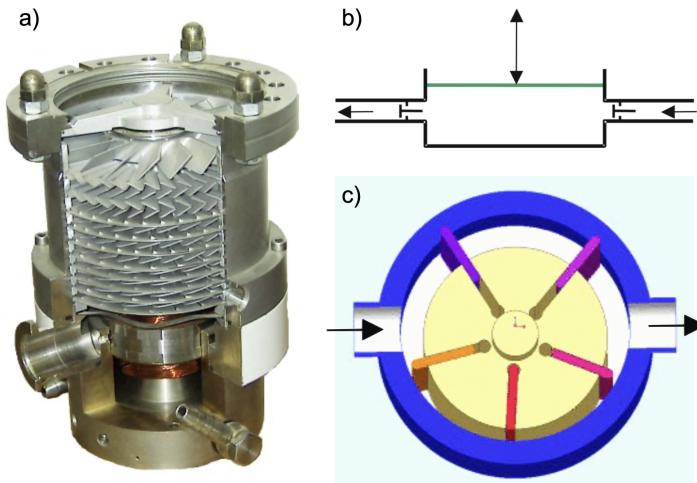


Abbildung 8: Die drei genutzten Pumpen. (a) Turbomolekularpumpe⁹: Ebenen der Rotor- und Statorscheiben mit den gekippten Schäufeln. (b) Schematische Skizze der Membranpumpe¹⁰: Die grün dargestellte Membran kann zum Saugen (Auslenkung nach oben) und Pumpen (nach unten) genutzt werden. (c) Prinzip der Drehschieberpumpe¹¹: Stator und exzentrisch angeordneter Rotor, welcher bewegliche Drehschieber enthält.

Die Membranpumpe, die ebenfalls eingesetzt wird, ist eine Saugpumpe (Abb. 8b). Vom Prinzip her funktioniert sie wie eine Kolbenpumpe und es lässt sich auch ein Vergleich zum Herzen ziehen, bei dem statt einer Membran die kontrahierenden Muskeln den Pumpeffekt bewirken²⁰. Die Auslenkung der Membran kann durch unterschiedliche Prozesse erfolgen: entweder mechanisch oder elektromagnetisch, jedoch sind auch hydraulisch oder pneumatisch eine Option.

Die Drehschieberpumpe hingegen ist eine Verdrängerpumpe, die aus einem Hohlzylinder, Stator genannt, besteht, worin ein zusätzlicher Zylinder rotiert (Rotor)²¹. Die Drehachse dieses Rotors ist exzentrisch zum Stator positioniert und der Rotor berührt den Stator an einer Stelle zwischen Auslass- und Einlassöffnung (siehe Abb. 8c unten). Der Rotor enthält mindestens eine radial eingearbeitete Führung, in welcher sich ein Drehschieber befindet (verschiedene Farben in Abb. 8c). Durch die Drehschieber wird der Raum zwischen Rotor und Stator in mehrere Bereiche (Kammern) unterteilt¹⁸. Aufgrund der exzentrischen Anordnung des Rotors variiert der Abstand zwischen Rotor und Stator, was ausgeglichen werden kann, weil sich die Drehschieber in den Führungen bewegen können. Vorteile der Drehschieberpumpe sind die hohe Effizienz, geringe Kosten sowie der Umstand, dass in beide Flussrichtungen gearbeitet werden kann. Die Pumpe ist jedoch nur für mittlere Drücke geeignet^{18,19}.

Um den von den eben beschriebenen Pumpen erzeugten Druck im Inneren des QMF zu kontrollieren und konstant zu halten wird ein Ionisationsvakuummeter mit einer Kaltkathode verwendet. In diesem Messgerät wird zwischen zwei nicht beheizten Elektroden durch eine große Gleichspannung im Bereich von 2kV eine Entladung entzündet. Das bedeutet, dass durch die große Potenzialdifferenz auf den Elektroden ein Spannungsdurchschlag, also ein Strom, entsteht, der in diesem Fall auch aufrecht erhalten wird. Parallel zu der Elektronenbewegung wird ein Magnetfeld geschaltet, was die Elektronen auf eine schraubenartige Bahn lenkt. Die Elektronen, die durch die Schraubenbahn jetzt einen größeren Teil des Raumes im Messgerät durchqueren, stoßen dementsprechend wahrscheinlicher mit den im Messgerät vorhandenen Gasmolekülen. Diese Gasmoleküle werden durch die hohe kinetische Energie der Elektronen ionisiert. Die entstandenen positiven und negativen Ladungsträger werden nun von einer Kathode und einer Anode räumlich getrennt und als Strom detektiert. Je nach Menge an Gasmolekülen in dem Messraum, also je nach Druck, desto größer ist der gemessene Strom. Es kann proportional zur gemessenen Stromstärke der Druck abgelesen werden⁶.

Das Dosierventil (siehe Abb. 6) wird benötigt, um die Testgase vorsichtig einlassen zu können. Ein Testgas wird zunächst in die Zuleitungen gefüllt, um anschließend über das Dosierventil beim Einströmen in den Rezipienten den Druck wie oben beschrieben kontrollieren zu können.

4 Aufgaben und Durchführung

4.1 Aufnehmen der Massespektren

Es werden die Massespektren von Argon, Ethanol, Aceton und Luft aufgenommen. Im Rezipienten wird vor dem Versuch durch die Turbomolekularpumpe und die Membranpumpe ein Druck im Bereich von 10^{-7} bar erzeugt. Zuerst werden das QMS-Steuergerät sowie die externen Spannungsquellen eingeschaltet ($U = 100$ V, $V = 200$ V siehe Gl. (4)). Des Weiteren werden die Kathodenspannung $U_{KA} \approx 0$ V, die Formationsraumspannung $U_{FR} \approx 113$ V und die Feldachsenspannung $U_{FA} \approx 106$ V eingestellt. Da diese Werte von Messung zu Messung leicht variieren, werden bei der Auswertung der Spektren die Werte nochmal genauer erwähnt. Bevor nun das Gas in den Rezipienten gelassen wird, wird das Schlauchsystem zwei mal mit dem Gas geflutet und durch eine Drehschieberpumpe abgepumpt, wobei zwischen Flutung und Abpumpen eine bis zwei Minuten gewartet wird, damit sich ein Gleichgewicht einstellen kann. Das Gas wird dann über das Dosierventil in den Rezipienten eingelassen, wobei ein stabiler Druck von ungefähr 10^{-5} bar eingestellt wird. Währenddessen pumpt die Turbomolekularpumpe weiter und das Dosierventil bleibt offen. Auch hier werden wieder einige Minuten bis zur Messung gewartet, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Daraufhin wird der Emissionsstrom bei jeder Messung auf 0,2 mA gestellt. Am QMS-Steuergerät kann die Geschwindigkeit der Messung am Regler *speed* eingestellt werden. Für jede Messung wird die Geschwindigkeit 10 s/amu benutzt. Der Regler für die Auflösung (am Gerät: *Resolution*), ist für das Aufnehmen der Massespektren auf *CAL* eingestellt, was bedeutet, dass die Auflösung automatisch kalibriert wird. Des Weiteren gibt es die Möglichkeit, über den *Electrometer*-Regler die Sensibilität der Messung einzustellen. Die Sensibilität wird für jedes Spektrum einzeln in der Auswertung erwähnt. Die Spektren werden mit einem Labview-Programm auf einem Computer aufgenommen.

4.2 Untersuchung der Auflösung mit Massenspektren von Luft

Es werden Massespektren nach dem vorherigen Verfahren von Luft aufgenommen, allerdings wird nicht mehr die kalibrierte Auflösung benutzt, sondern die Werte 2-6. Die Spektren werden mit absteigender Auflösung aufgenommen. Die aufgenommenen Spektren werden in einem Diagramm dargestellt und miteinander verglichen. Außerdem werden die Auflösungen anhand der Spektren ermittelt und grafisch untersucht. Das Electrometer ist für die Auflösungen 2-5 auf 10^{-10} und für die Auflösung 6 auf 10^{-11} gestellt.

4.3 Variation der Beschleunigungsspannung und Verbindung zur Auflösung

Es werden Spektren von Luft mit variierender Beschleunigungsspannung $U_B = U_{FR} - U_{FA}$ aufgenommen. Dafür wird U_{FA} im Bereich von 110 V - 0 V in absteigenden 10er-Schritten variiert. Die Einstellungen am QMS-Steuergerät sind wie bei der Aufnahme der Massespektren (4.1), wobei das Electrometer auf 10^{-10} gestellt ist. Die gemessenen Spektren werden wieder gemeinsam in einem Diagramm dargestellt. Außerdem werden die Halbwertsbreiten von zwei verschiedenen Peaks grafisch mit der Anzahl der Oszillationen der Ionen im Filter in Verbindung gebracht.

5 Auswertung

5.1 Methodik

LabView nimmt ein Spektrum auf, in dem die relative Häufigkeit über die spezifischen Masse geplottet wird. Die Werte, die in einer .txt-Datei enthalten sind, werden in diesem Protokoll mit Python geplottet. In den von LabView aufgenommenen Spektren gibt es viel 'noise'. Das bedeutet, dass permanent ein Signal von dem Massenspektrometer aufgenommen wird, auch wenn es keinen Peak gibt. Besonders bei den Messungen mit einer niedrigen Sensibilität ist die noise im Vergleich zu den Peaks deutlich zu erkennen. Um dem entgegenzuwirken, werden die Spektren gemittelt. Indem für jeden Wert aus den sieben Werten um diesen Wert ein Mittelwert gebildet wird, kann die noise reduziert werden. Die Mittelung ist allerdings auch nicht so extrem, dass Informationen verloren gehen. In Abb. 9 ist der Vergleich von einem gemittelten Spektrum zu einem ungemittelten Spektrum dargestellt. Da einige Spektren vom LabView-Programm so aufgenommen werden, dass negative Partialdrücke entstehen würden, wird die gemittelte Kurve so nach oben verschoben, dass alle Partialdrücke positiv

sind.

Im Folgenden soll kurz auf die Auswertungsmethodik der einzelnen Peaks eingegangen werden. In Abb. 10 ist die Methodik exemplarisch anhand eines Peaks des Argon-Spektrums dargestellt. Die Höhe der Peaks ergibt sich über den Maximalwert der gemittelten Kurve (Schnittpunkt der orangenen vertikalen Linie mit dem blauen Spektrum). Der Fehler dieses Wertes wird abgeschätzt, indem der größte Abstand zwischen gemitteltem und ungemitteltem (in grün eingezeichnetem) Spektrum in einem bestimmten Bereich („Fehlerbereich“) bestimmt wird. Der genutzte Fehlerbereich ist gegeben durch die Hälfte der Full Width at Half Maximum (FWHM). Die FWHM wird durch die beiden vertikalen dunkelgrünen Linien bestimmt, die das blaue Spektrum auf halber Peakhöhe (rote Linie) schneiden. Der Fehlerbereich ist dann durch die vertikalen Linien in lila gegeben. Um das nicht gemittelte Spektrum dabei sinnvoll nutzen zu können, wird es um den gleichen Wert nach oben verschoben wie das gemittelte Spektrum. Neben der Höhe des Peaks wird die x-Position, also der zugehörige $\frac{m}{q}$ -Wert, ausgewertet. Der Wert ist die x-Position des Maximums des gemittelten Spektrums in dem betrachteten Intervall (orangene Linie). Der Fehler hiervon ist gegeben durch die Hälfte der FWHM.

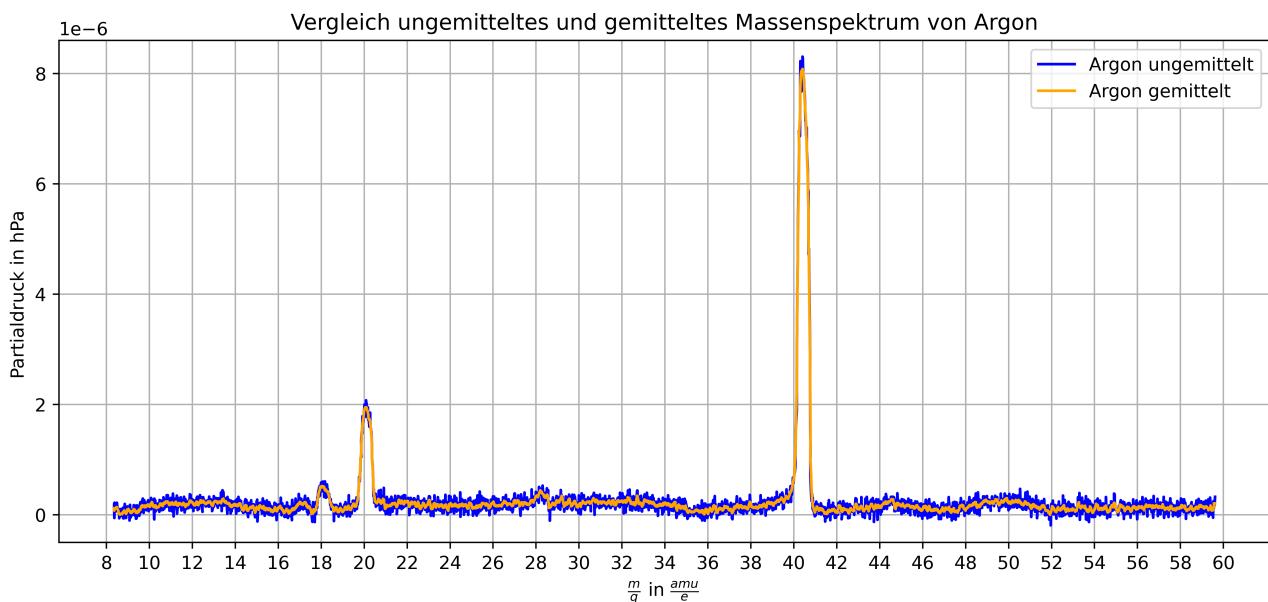


Abbildung 9: Vergleich des ungemittelten mit dem gemittelten Massenspektrum von Argon

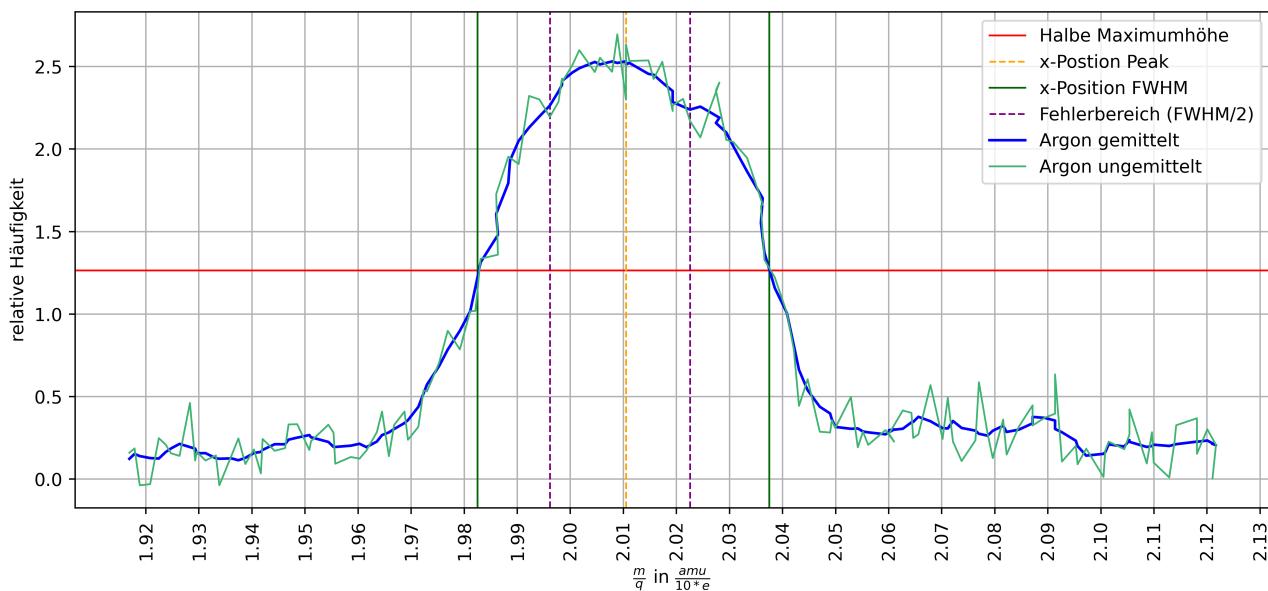


Abbildung 10: Auswertungsmethodik am Beispiel eines Argon-Peaks

Ein Peak wird dann als solcher identifiziert, wenn dieser vom umgebenden noise unterscheidbar ist, d.h. das halbe Maximum ist größer als die noise. Dies wird bei den einzelnen Spektren nochmal genauer diskutiert. Um von der relativen Häufigkeit, die das Labview-Programm aufnimmt, auf die Partialdrücke zu kommen, werden die Maximalwerte der Peaks addiert, woraus sich der Gesamtwert ergibt. Das Verhältnis der relativen Häufigkeit eines bestimmten Peaks zu diesem Gesamtwert muss dann dem Verhältnis des Partialdrucks dieses Peaks zum Gesamtdruck im Rezipienten entsprechen.

5.2 Massenspektrum Argon

Die Einstellungen für das Massenspektrum von Argon:

- Electrometer auf 10^{-10}
- $U_{FA} = 106,32 \text{ V}$ $U_{FR} = 113,34 \text{ V}$ $U_{KA} = 29,152 \text{ mV}$
- Gesamtdruck im Rezipienten $P = (1,1 \cdot 10^{-5} \pm 0,1 \cdot 10^{-5}) \text{ bar}$ (Anzeigefehler des Geräts)

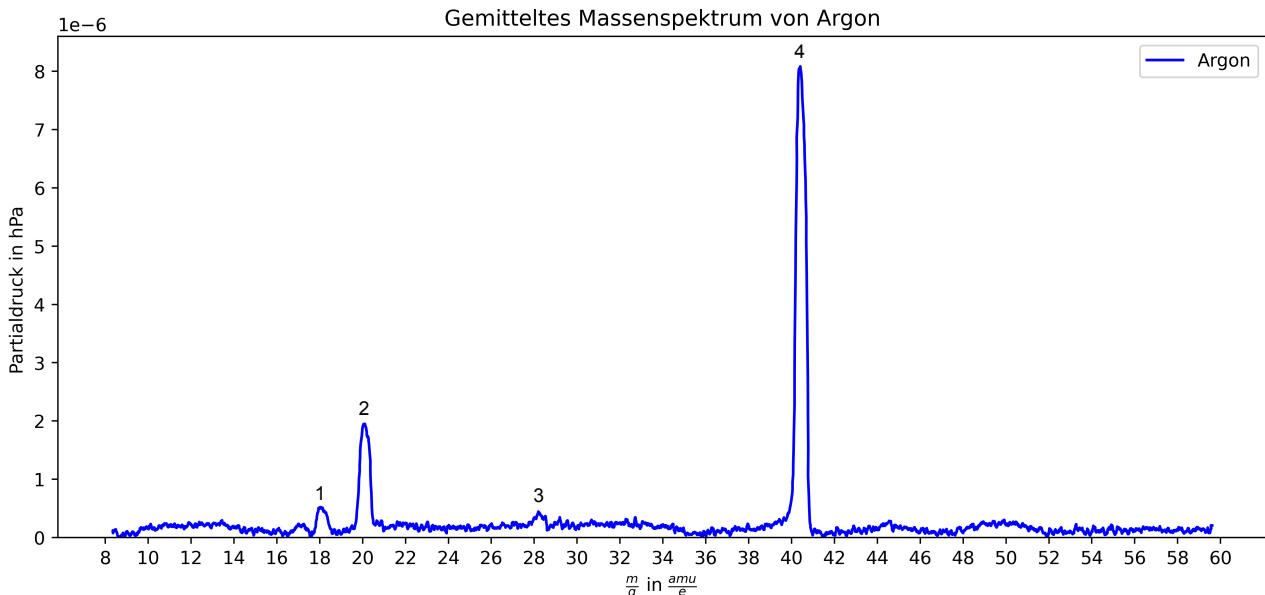


Abbildung 11: Gemitteltes Massenspektrum von Argon

Die Atommasse von Argon beträgt $m_{Ar} \approx 39,95 \text{ amu}^{[12]}$. Die Peaks in Abb. 11 bei $40,4 \frac{\text{amu}}{e}$ und $20,1 \frac{\text{amu}}{e}$ können demnach einfach und zweifach ionisiertem Argon zugeordnet werden. Ein weiterer, wenn auch kleinerer Peak, kann bei $28,2 \frac{\text{amu}}{e}$ erkannt werden. Dieser Peak lässt sich nicht über die Ionisation von Argon oder dessen Isotope erklären. In dem Massenspektrum von Luft, welches in 5.6 ausgewertet wird, lässt sich allerdings ein starker Peak an der gleichen Stelle erkennen, der Stickstoff zugeordnet werden kann. Es liegt also nah, dass ein bisschen Luft beim Einlassen des Argon Gases mit in den Rezipienten gelangt ist. Dies würde auch erklären, warum dieser Peak so klein ist.

Außerdem gibt es einen weiteren Peak bei $18,0 \frac{\text{amu}}{e}$. Zwar könnte dieser Ausschlag zu zweifach ionisiertem Ar^{36} gehören, allerdings gibt es keinen Ausschlag bei $35,98 \frac{\text{amu}}{e}$, was auf eine andere Herkunft hindeutet. Da Wasser eine Masse von $18,0 \text{ amu}$ hat, könnte dieser Peak von einfach ionisiertem Wasser stammen.

Tabelle 1: Tabelle zur Auswertung Massenspektrum Argon. Der Fehler ist auf eine signifikante Stelle strikt aufgerundet. Die Positionswerte sind auf die Stelle des Fehlers kaufmännisch gerundet. Die Literaturwerte sind auf 4 Nachkommastellen kaufmännisch gerundet. Quelle für Fragmente und deren Massen: 15

| Peaknummer | Peakposition \pm Fehler in amu/e | Fragment | Masse in amu |
|------------|---|------------------|--------------|
| 4 | $40,4 \pm 0,3$ | Ar | 39,948 |
| 3 | $28,2 \pm 0,5$ | N_2 | 28,0062 |
| 2 | $20,1 \pm 0,3$ | Ar^{**} | 19,974 |
| 1 | $18,0 \pm 0,3$ | H_2O | 18,0106 |

**: zweifach ionisiert

5.3 Vorwort zu Aceton und Ethanol

Anders als Argon und Luft, die aus einzelnen Atomen bzw. Molekülen bestehen, sind Aceton und Ethanol organische Moleküle. Das bedeutet, die Verbindung dieser Moleküle basieren auf Kohlenstoff. Beim Ionisieren im Rezipienten kann es dazu kommen, dass die große Energie des ankommenden Elektronenstrahls nicht nur ein Valenzelektron aus dem Molekül frei schlägt, sondern auch chemischen Bindungen im Molekül auftrennt. Dieser Aufspaltungsprozess wird Fragmentierung genannt. Die dabei entstehenden Moleküle und Atome nennt man Fragmente. Die Erklärung der verschiedenen Zerfallsarten liegen sehr weit im Bereich der Chemie und würden den Rahmen dieses Protokolls sprengen, weswegen nicht genauer darauf eingegangen wird (eine genauere Darstellung ist in der Quelle 16 zu finden).

Für Aceton und Ethanol werden also die Peaks den verschiedenen Fragmenten zugeordnet. Da sehr viele mögliche Fragmente entstehen können und einige davon nur sehr unwahrscheinlich sind, fallen diese Peaks im Spektrum sehr klein aus^{13,14}. In einigen Fällen so klein, dass sie mit der benutzten Methode nicht auswertbar sind, da die Noise in der Umgebung zu groß ist. Genaueres dazu wird noch anhand eines Beispiels im Laufe der Auswertung erklärt.^{13,14}

5.4 Massenspektrum Aceton

Die Einstellungen für das Massenspektrum von Aceton:

- Electrometer auf 10^{-11}
- $U_{FA} = 105,8 \text{ V}$ $U_{FR} = 112,81 \text{ V}$ $U_{KA} = 29,00 \text{ mV}$
- Gesamtdruck im Rezipienten $P = (1,1 \cdot 10^{-5} \pm 0,1 \cdot 10^{-5}) \text{ bar}$ (Anzeigefehler des Geräts)

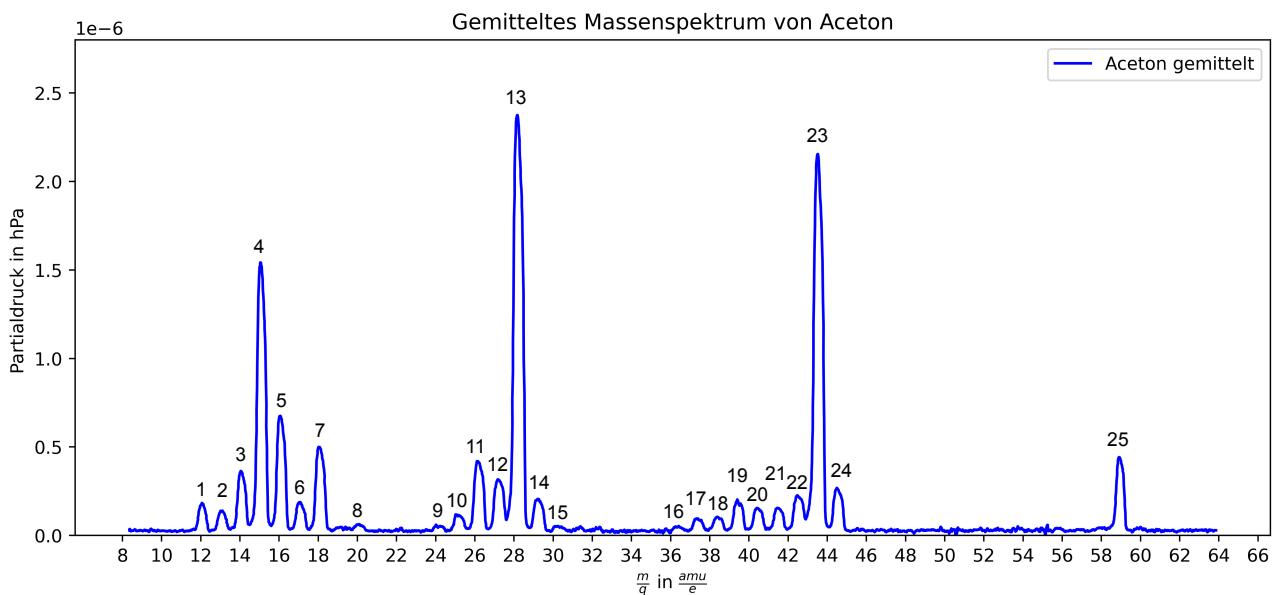


Abbildung 12: Gemitteltes Massenspektrum von Aceton

Aceton besteht aus drei Kohlenstoffatomen, sechs Wasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom. Die chemische Formel ist C_3H_6O . Aceton selber hat eine Masse von $58,0419 \text{ amu}^{15}$, diese wird dem letzten Peak bei ca. $58,9 \frac{\text{amu}}{e}$ zugeordnet. Es fällt sofort auf, dass der Peak eigentlich einem Element oder Molekül zuzusprechen ist, das eine größere Masse hat. Natürlich kann nicht mit völliger Sicherheit gesagt werden, was sich im Rezipienten befindet und ob sich dort nicht doch ein Stoff mit der Masse 59 amu befindet. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass sich Aceton in dem Rezipienten befindet. Da kein Peak bei 58 zu erkennen ist, wird Aceton demnach dem Peak bei $58,9 \frac{\text{amu}}{e}$ zugeordnet. Auf diese Problematik wird in der Diskussion genauer eingegangen.

Die weiteren Peaks können über die Fragmente erklärt werden. Beispielsweise kann der kleine Peak bei $29.2 \frac{\text{amu}}{e}$ einem 2-Fach ionisierten Acetonmolekül zugeordnet werden. Bei zweifacher Ionisierung ist jedoch die Wahrscheinlichkeit noch höher, dass durch die Energie der ankommenden Elektronen eine chemische Bindung im Molekül aufgetrennt wird und Fragmente entstehen. Deshalb ist es wahrscheinlicher, dass einige Acetonmoleküle durch die Ionisierung in die beiden Fragmente CHO mit der Masse $29,007 \text{ amu}^{15}$ und C_2H_5 mit $29,0391 \text{ amu}^{15}$ zerfallen. Der Peak bei $29.2 \frac{\text{amu}}{e}$ kann somit den eben genannten Fragmenten, und zu einem sehr kleinen Teil zweifach ionisiertem Aceton, zugeordnet werden.^{13,14,16}

Einige wenige Peaks können keinen Fragmenten zugeordnet werden. Beispielsweise gibt es keine stabilen organischen Fragmente mit einer Masse bei ca. 20 amu¹⁵. Da die Aceton Messung nach der Untersuchung von Argon stattfand, ist es möglich, dass sich noch etwas Argon, während der Messung von Aceton, in dem Rezipienten befand. Der Peak Nr. 8 bei 20,1 $\frac{\text{amu}}{\text{e}}$ wird demnach zweifach ionisiertem Argon zugeordnet. Das bedeutet, dass auch der Peak Nr. 20 bei 40,4 $\frac{\text{amu}}{\text{e}}$ nicht alleine von dem Fragment C_3H_4 , sondern auch zu einem kleinen Teil von einfach ionisiertem Argon, stammt. Des Weiteren ist anzumerken, dass der Peak Nr. 8 sehr klein ist, was auch auf eine kleine Menge Argon im Rezipienten hindeutet.

Ein weiteres Problem tritt bei den Peaks Nr. 10, 16 und 17 auf. Diese drei Peaks können nicht direkt möglicherweise Vorhandenen Molekülen zugeordnet werden. Die beiden Peaks Nr. 16 und 17 könnten dadurch entstanden sein, dass sich im Rezipienten aus den Fragmenten schwerere Moleküle mit Massen von ca. 72 und 74 amu gebildet haben. Diese großen Massen würden dann, aufgrund des Messbereichs, nicht als Peak erscheinen. Die Peaks Nr 16 und 17 bei den Massen 36,4 $\frac{\text{amu}}{\text{e}}$ und 37,4 $\frac{\text{amu}}{\text{e}}$ könnten dann diese neuen Moleküle zweifach ionisiert sein. Für den Peak Nr. 10 bei der Masse 25,0 $\frac{\text{amu}}{\text{e}}$ würde diese Erklärung nicht zutreffen, da sonst auch bei ca. 50 $\frac{\text{amu}}{\text{e}}$ ein Peak zu sehen sein müsste.

Die weiteren Peaks von Aceton werden zur Bewahrung der Übersicht in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Tabelle zur Auswertung Massenspektrum Aceton. Der Fehler ist auf eine signifikante Stelle strikt aufgerundet. Die Positionswerte sind auf die Stelle des Fehlers kaufmännisch gerundet. Die Literaturwerte sind auf 4 Nachkommastellen kaufmännisch gerundet. Quelle für Fragmente und deren Massen: 15

| Peaknummer | Peakposition \pm Fehler in amu/e | Fragment | Masse in amu |
|------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 25 | 58,9 \pm 0,3 | C_3H_6O | 58,0419 |
| 24 | 44,5 \pm 0,3 | C_2H_4O | 44,0262 |
| 23 | 43,5 \pm 0,3 | C_2H_3O | 43,0184 |
| 22 | 42,5 \pm 0,3 | C_3H_6/C_2H_2O | 42,0470 / 42,0106 |
| 21 | 41,4 \pm 0,3 | C_3H_5 | 4,0391 |
| 20 | 40,4 \pm 0,3 | C_3H_4/Ar | 40,0313 / 39,948 |
| 19 | 39,4 \pm 0,3 | C_3H_3 | 39,0235 |
| 18 | 38,4 \pm 0,3 | C_3H_2 | 38,0157 |
| 17 | 37,4 \pm 0,3 | XXXXX | |
| 16 | 36,4 \pm 0,5 | XXXX | |
| 15 | 30,2 \pm 0,4 | C_2H_6/CH_2O | 30,0470 / 30,0106 |
| 14 | 29,2 \pm 0,3 | $CHO/C_2H_5/(C_3H_6O^{**})$ | 29,0027 / 29,0391 |
| 13 | 28,2 \pm 0,3 | CO/C_2H_4 | 27,9947 / 28,0313 |
| 12 | 27,2 \pm 0,3 | C_2H_3 | 27,0235 |
| 11 | 26,1 \pm 0,3 | C_2H_2 | 26,0157 |
| 10 | 25,0 \pm 0,3 | XXXX | |
| 9 | 24,0 \pm 0,4 | C_2 | 24,0000 |
| 8 | 20,1 \pm 0,4 | Ar^{**} | 19,974 |
| 7 | 18,0 \pm 0,3 | H_2O | 18,0106 |
| 6 | 17,1 \pm 0,3 | HO | 17,0027 |
| 5 | 16,1 \pm 0,3 | CH_4/O | 16,0313 / 15,9949 |
| 4 | 15,0 \pm 0,3 | CH_3 | 15,0235 |
| 3 | 14,0 \pm 0,3 | CH_2 | 14,0157 |
| 2 | 13,1 \pm 0,3 | CH | 13,0078 |
| 1 | 12,1 \pm 0,3 | C | 12,0000 |

**: zweifach ionisiert

Wie im Vorwort angesprochen gibt es Peaks, die zu klein sind um sie auszuwerten. Auch bei Aceton lassen sich bei ca. 31,5 $\frac{\text{amu}}{\text{e}}$ und 32,5 $\frac{\text{amu}}{\text{e}}$ zwei kleine Peaks erahnen. Der Peak bei 31,5 $\frac{\text{amu}}{\text{e}}$ ist nah in Abbildung 13 dargestellt. Wie zu sehen ist kann durch die, den Peak umgebende Noise, keine klare Peakbreite festgestellt werden. Ein derartiger Peak wurde für die Auswertung außer Acht gelassen.

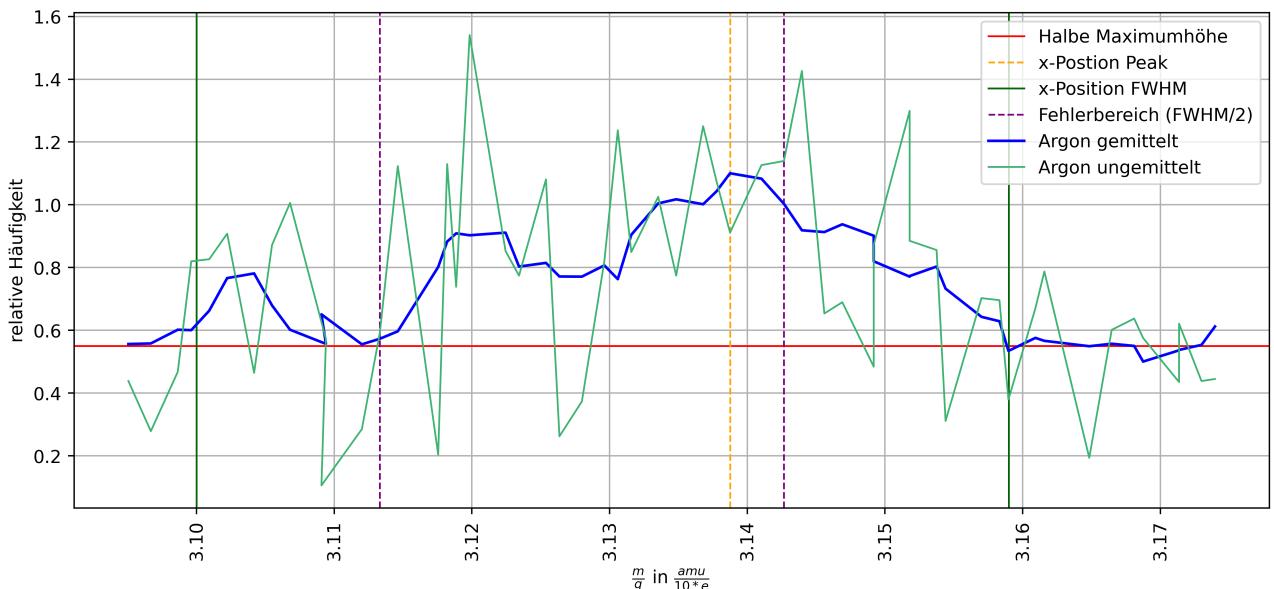


Abbildung 13: Nahaufnahme von Aceton Peak bei ca $31,5 \frac{\text{amu}}{e}$

5.5 Massenspektrum Ethanol

Die Einstellungen für das Massenspektrum von Ethanol

- Electrometer auf 10^{-10}
- $U_{FA} = 105,6 \text{ V}$ $U_{FR} = 112,72 \text{ V}$ $U_{KA} = 28,969 \text{ mV}$
- Gesamtdruck im Rezipienten $P = (1,2 \cdot 10^{-5} \pm 0,1 \cdot 10^{-5}) \text{ bar}$ (Anzeigefehler des Geräts)

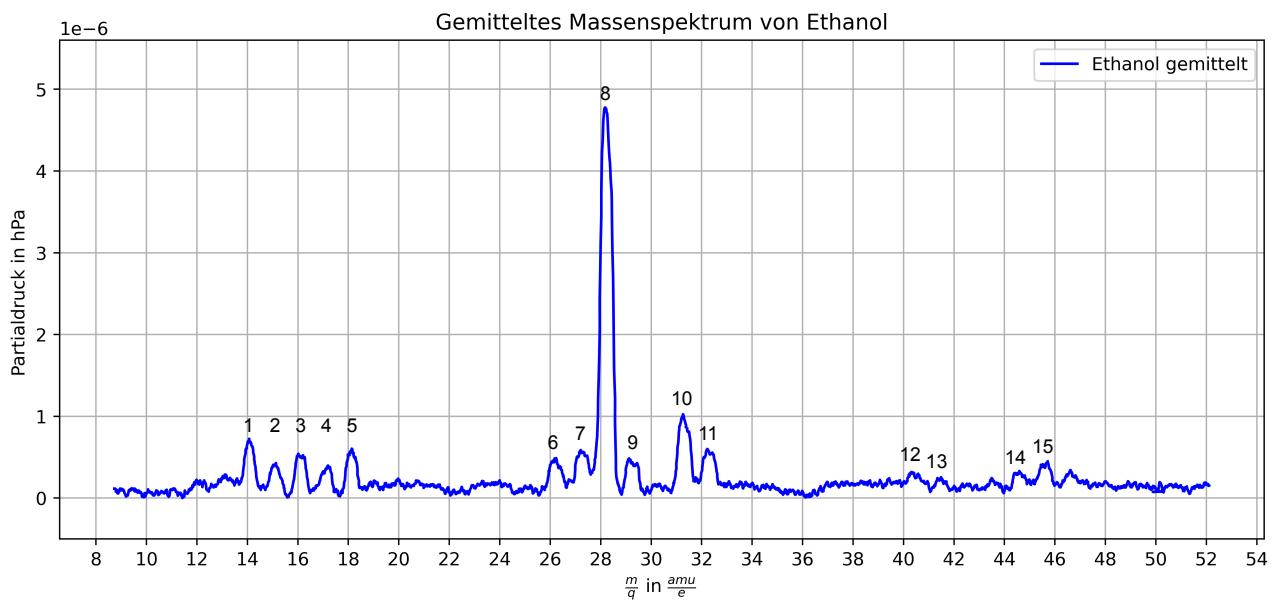


Abbildung 14: Gemitteltes Massenspektrum von Ethanol

Die Peaks von Ethanol lassen sich der Tabelle entsprechend zuordnen. Bei Peak 14, 13 und 9 gibt es mehrere Möglichkeiten der Zuordnung. Peak Nummer 9 kann den Fragmenten des Moleküls zugeordnet werden, die zusammen wieder das Muttermolekül ergeben. Es liegt also nah, dass beide dieser Fragmente zum Peak beitragen. Bei Peak 13 würde H_4 übrig bleiben, falls das Muttermolekül in C_2H_2O zerfällt. Allerdings ist H_4 in diesem Spektrum nicht nachweisbar, da die Massenspektren vom Gerät erst ab ungefähr $9 \frac{\text{amu}}{e}$ aufgenommen wurden. Die andere Möglichkeit für Peak 13 ist C_3H_5 , was eigentlich ein Kohlenstoffatom zu viel hat. Dieses könnte

allerdings in einem anderen zerfall freigesetzt worden sein, da es einige Peaks gibt, bei dem nur ein Kohlenstoffatom Teil des Fragments ist. Des Weiteren findet man einen Peak für HO , was übrig bleiben würde, wenn das Muttermolekül in C_3H_5 zerfällt. Bei diesem Peak scheinen also beide Möglichkeiten plausibel. Auch bei Peak 14 unterscheidet die beiden Fragmente genau ein Wasserstoff, was nicht detektiert werden kann. Außerdem liegt der Peak praktisch in der Mitte zwischen 44 und 45, was die Zuordnung erschwert. Auch hier könnten beide Fragmente zum Peak beitragen.

Tabelle 3: Tabelle zur Auswertung Massenspektrum Ethanol. Der Fehler ist auf eine signifikante Stelle strikt aufgerundet. Die Positionswerte sind auf die Stelle des Fehlers kaufmännisch gerundet. Die Literaturwerte sind auf 4 Nachkommastellen kaufmännisch gerundet. Quelle für Fragmente und deren Massen: 15

| Peaknummer | Peakposition \pm Fehler in amu/e | Fragment | Masse in amu |
|------------|------------------------------------|--------------------|-------------------|
| 15 | 45,7 \pm 0,3 | C_2H_6O | 46,0419 |
| 14 | 44,6 \pm 0,3 | $C_2H_5O/C_2H_4O/$ | 45,0340 / 44,0262 |
| 13 | 41,5 \pm 0,4 | C_2H_2O/C_3H_5 | 42,0106 / 41,0391 |
| 12 | 40,3 \pm 0,6 | C_3H_4 | 40,0313 |
| 11 | 32,2 \pm 0,4 | CH_4O | 32,0262 |
| 10 | 31,3 \pm 0,3 | CH_3O | 31,0184 |
| 9 | 29,1 \pm 0,3 | C_2H_5/CHO | 29,0391 / 29,0027 |
| 8 | 28,2 \pm 0,3 | C_2H_4 | 28,0313 |
| 7 | 27,2 \pm 0,4 | C_2H_3 | 27,0235 |
| 6 | 26,2 \pm 0,4 | C_2H_2 | 26,0157 |
| 5 | 18,1 \pm 0,3 | H_2O | 18,0106 |
| 4 | 17,2 \pm 0,3 | HO | 17,0027 |
| 3 | 16,0 \pm 0,3 | CH_4 | 16,0313 |
| 2 | 15,1 \pm 0,3 | CH_3 | 15,0235 |
| 1 | 14,1 \pm 0,3 | CH_2 | 14,0157 |

5.6 Massenspektrum Luft

Die Einstellungen für das Massenspektrum von Luft:

- Electrometer auf 10^{-10}
- $U_{FA} = 105,7 \text{ V}$ $U_{FR} = 112,79 \text{ V}$ $U_{KA} = 29,075 \text{ mV}$
- Gesamtdruck im Rezipienten $P = (1,1 \cdot 10^{-5} \pm 0,1 \cdot 10^{-5}) \text{ bar}$ (Anzeigefehler des Geräts)

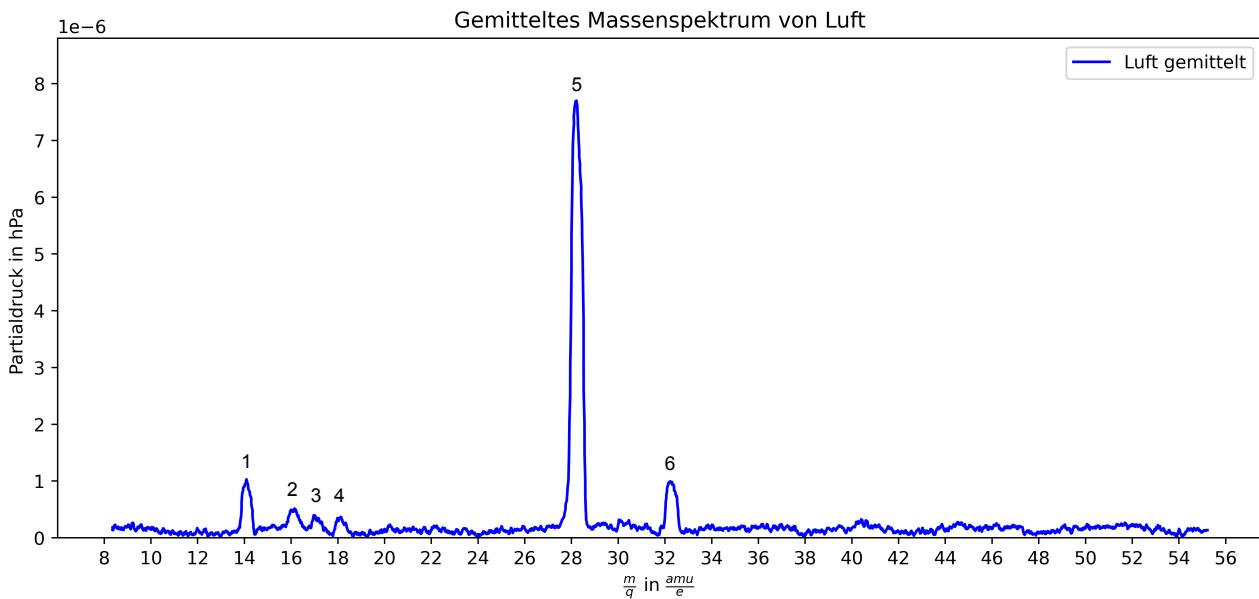


Abbildung 15: Gemitteltes Massenspektrum von Luft

Die Zuordnung der Peaks bei Luft ist eindeutig und in Tabelle 4 zu sehen. Auffällig ist der stark ausgeprägte Peak von N_2 . Dieser Peak ist so groß, da Luft zu ungefähr 78% aus N_2 Molekülen, also Stickstoff besteht²². Dies erklärt auch die relative Größe vom Peak 1. Der nächstgrößere Bestandteil von Luft ist O_2 mit ungefähr 21%. Auch dieser Peak (6) lässt sich deutlich erkennen. Theoretisch müsste der Peak von Stickstoff 4 mal so groß sein wie der für Sauerstoff. Im Spektrum sieht man jedoch, dass Peak 5 ungefähr 7-8 mal so groß ist wie Peak 6. Das könnte daran liegen, dass Sauerstoff auch noch zu den anderen Peaks 2-4 beiträgt, Stickstoff allerdings nicht. Am Ende des Spektrums lässt sich ein kleiner Shift nach oben erkennen, jedoch sind diese "Peaks" nicht vom Noise unterscheidbar und damit nicht sinnvoll auswertbar. Eventuell wird dieser Shift beispielsweise durch weitere Bestandteile von Luft wie zum Beispiel Argon (ca. 1%)²² hervorgerufen. Auch andere Zusammensetzungen von Fragmenten wären eine mögliche Erklärung, allerdings ist es schwer konkrete Zuordnungen zu machen, ohne die Peaks auswerten zu können. Die Peaks H_2O und H_2 können über die Luftfeuchtigkeit der Luft erklärt werden, wobei bei H_2 ein Sauerstoffatom verloren geht, was in Peak 2 wieder auftauchen könnte.

Tabelle 4: Tabelle zur Auswertung Massenspektrum Luft. Der Fehler ist auf eine signifikante Stelle strikt aufgerundet. Die Positionswerte sind auf die Stelle des Fehlers kaufmännisch gerundet. Die Literaturwerte sind auf 4 Nachkommastellen kaufmännisch gerundet. Quelle für Fragmente und deren Massen: 15

| Peaknummer | Peakposition \pm Fehler in amu/e | Fragment | Masse in amu |
|------------|------------------------------------|--------------|--------------|
| 6 | 32.2 ± 0.3 | O_2 | 31.9898 |
| 5 | 28.2 ± 0.3 | N_2 | 28.0062 |
| 4 | 18.1 ± 0.3 | H_2O | 18.0106 |
| 3 | 17.0 ± 0.3 | OH | 17.0027 |
| 2 | 16.1 ± 0.3 | O/O_2^{**} | 15.9949 |
| 1 | 14.1 ± 0.3 | N/N_2^{**} | 14.0031 |

** : zweifach ionisiert

5.7 Auflösung

Der Druck im Rezipienten liegt für die beiden folgenden Auswertungen bei $(1, 2 \pm 0, 1) \cdot 10^{-5}$ bar. Für 5.7.1 sind die Spannungen: $U_{FA} = 105, 70$ V $U_{KA} = 29, 075$ mV $U_{FR} = 112, 79$ V. Für 5.7.2 sind die Spannungen: $U_{KA} = 29, 068$ mV $U_{FR} = 113, 44$ V.

5.7.1 Massenspektren Luft bei verschiedenen Auflösungen

Es soll zuerst der Zusammenhang

$$\frac{m}{\Delta m} \approx \text{const.} \quad (11)$$

hergeleitet werden. Dafür wird die Masse in Zusammenhang mit dem Parameter b über Gl. (7) gebracht:

$$m = \frac{2qV}{br_0^2\omega^2} \implies \Delta m = \left| \frac{\partial m}{\partial b} \Delta b \right| = \frac{2qV}{b^2 r_0^2 \omega^2} \Delta b = \frac{m}{b} \Delta b$$

Daraus ergibt sich der Zusammenhang

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{b}{\Delta b} \quad (12)$$

Betrachtet man jetzt Abb. 5 so lässt sich erkennen, dass je höher die Steigung der Arbeitsgeraden ist, desto kleiner wird Δb . Da die Steigung allerdings proportional zu b^{-1} ist (Gl. (9)), ergibt sich

$$\frac{b}{\Delta b} \approx \text{const.} \implies \frac{m}{\Delta m} \approx \text{const.} \quad (13)$$

In Abbildung 16 sind Massenspektren von Luft bei den Auflösungen 2-6 zu erkennen. Dabei wurde das Spektrum mit Auflösung 6 normiert, da dieses bei einer Electrometer-Einstellung von 10^{-11} , die anderen aber 10^{-10} aufgenommen wurden. Zum Normieren wird das Verhältnis von der Höhe des Peaks zur FWHM des Peaks an den gleichen Peak der anderen Spektren wie folgt angepasst: Zuerst wird das Verhältnis aus Peakhöhe und Breite (FWHM) der Peaks mit Auflösung 2-5 berechnet. Da dieses Verhältnis für alle Auflösungen ähnlich ist, wird ein Mittelwert aus den vier Verhältnissen gebildet. Das Höhen-Breiten Verhältnis des Peaks Nr.5 bei Auflösung 6 wird dann an diesen Mittelwert angepasst, sodass die FWHM gleich bleibt und nur die Höhe skaliert wird. Zuerst lässt sich erkennen, dass die Peaks mit steigender Auflösung schmäler werden. Das ist offensichtlich, da die Auflösung über die Breite der Peaks definiert ist. Bei einer hohen Auflösung gelangt das Fragment, welches

zu einem bestimmten Peak gehört, nur in einem kurzen Intervall der spezifischen Masse durch den Filter. Außerdem fällt auf, dass die Peaks mit steigender Auflösung kleiner werden, was dazu führt, dass das Verhältnis von Höhe zu Breite eines Peaks ungefähr konstant ist. Ist die Auflösung niedrig, so schafft es eine Masse in einem weiteren Intervall der Einstellung des Filters durch diesen hindurch. Die Masse kann also den Filter durchqueren, obwohl noch nicht die zu dieser Masse passende Einstellung herrscht. Auch kann die Masse den Filter noch durchqueren, obwohl die zu der Masse passende Einstellung bereits vergangen ist. Dadurch kommen im Endeffekt mehr Teilchen durch den Filter, was zu einer höheren Peaks führt.

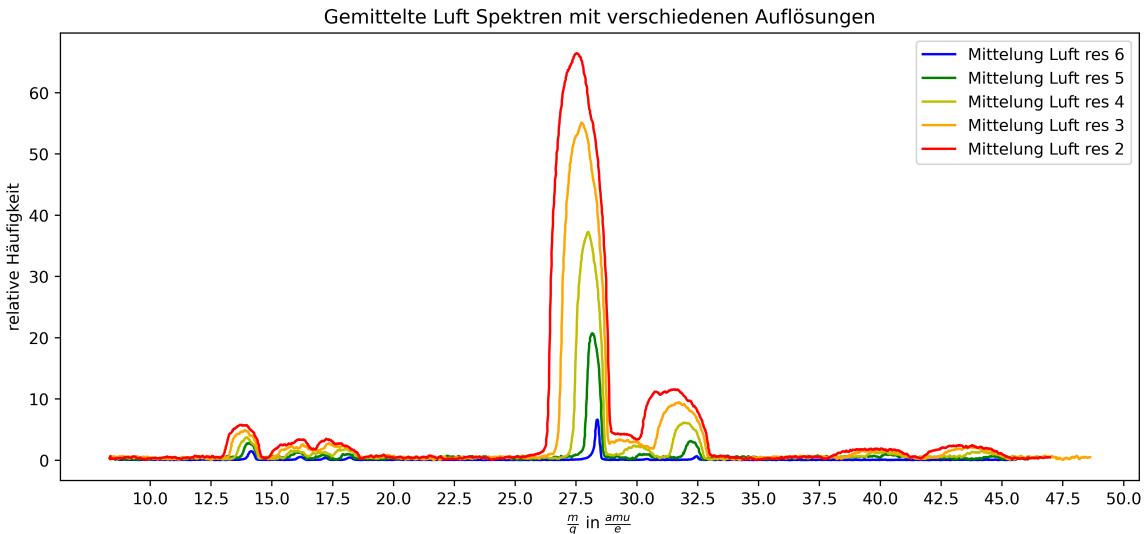


Abbildung 16: Gemittelte Massenspektren von Luft mit verschiedenen Auflösungen.

In Abbildung 17 ist die Breite der Peaks über die Position der Peaks von dem Spektrum, welches mit Auflösung 4 aufgenommen wurde, geplottet. Wie man erkennen kann, lässt sich der lineare Zusammenhang aus Gleichung (13) bestätigen, auch wenn es einige Abweichungen gibt. Dass die Position der Peaks an der Stelle der maximalen Höhe ermittelt werden, ist eine mögliche Erklärung für diese Abweichung. Diese Stellen maximaler Höhe können am Rand des Peaks liegen, was die Position verzerrn könnte und dafür sorgt, dass die Werte über oder unter der Geraden liegen. Einen weiteren Grund in der Abweichung der Linearität lässt sich durch die Herleitung für Gl. (13) erklären. Im Stabilitätsdiagramm (Abb. 5) ist die Fläche der stabilen Bahnen kein perfektes Dreieck, sondern hat eine abgerundete Seite. Das bedeutet, dass bei einer niedrigen Steigung der Arbeitsgerade, eine Veränderung der Steigung eine größere Veränderung in Δb hervorruft. Da also b nicht perfekt proportional zu Δb ist, stimmt dieser Zusammenhang auch nur näherungsweise für die Masse.

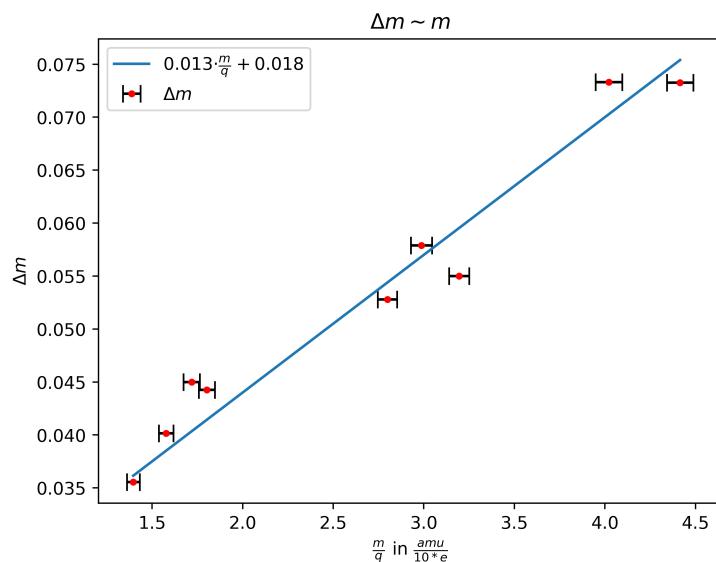


Abbildung 17: Δm über m (verschiedene Peaks bei Auflösung res 4)

5.7.2 Variation der Beschleunigungsspannung

Für diese Auswertung wird die Anzahl der Oszillation eines Ions in dem Stabsystem benötigt. Über Energieerhaltung ergibt sich

$$qU_B = \frac{1}{2}mv^2 \implies v = \sqrt{2qU_B/m} \quad (14)$$

wobei q die Ladung, m die Masse und v die Geschwindigkeit des Ions sind. U_B ist die Beschleunigungsspannung die sich über $U_B = U_{FR} - U_{FA}$ ergibt. Ist nun L die Länge des Stabsystems und ω die Frequenz der Wechselspannung, so erhält man die Anzahl der Oszillationen β wie folgt:

$$\beta = \frac{L}{v} A\omega \quad (15)$$

Dabei ist A ein Proportionalitätsfaktor für die Schwingungsfrequenz, da die Schwingungsfrequenz der Ionen in dem Stabsystem nur proportional zur Frequenz der Wechselspannung ist²³. Da dieser Faktor nicht leicht zu ermitteln ist und in dieser Auswertung sowieso nur die Abhängigkeit, und keine exakte Werte, untersucht werden sollen, wird im Folgenden $A = 1$ gesetzt. In diesem Versuchsaufbau ist $L = 0,1$ m und $\omega = 2,5$ MHz. Diese Werte werden als fehlerfrei angenommen, da sie aus der Versuchsbeschreibung stammen². Der Fehler der Anzahl der Oszillationen ergibt sich wie folgt über Gaußsche Fehlerfortpflanzung:

$$\Delta U_B = \sqrt{(\Delta U_{FR})^2 + (\Delta U_{FA})^2}$$

Im Folgenden gilt $\frac{m}{q} = m_s$:

$$\begin{aligned} \Delta v &= \sqrt{\left(\frac{\partial v}{\partial U_B} \Delta U_B\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial m_s} \Delta m_s\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\Delta U_B}{m_s \sqrt{2U_B/m_s}}\right)^2 + \left(\frac{U_B}{m_s^2 \sqrt{2U_B/m_s}} \Delta m_s\right)^2} \\ \Delta \beta &= \sqrt{\left(\frac{\partial \beta}{\partial v} \Delta v\right)^2} = \frac{L\omega}{v^2} \Delta v \end{aligned} \quad (16)$$

Der Fehler der Spannungen liegt bei zwei digits des angezeigten Wertes: ¹⁷ $\Delta U_{FR} = \Delta U_{FA} = 0,02V$.

In Abbildung 18 sind die Spektren bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen in einem Diagramm geplottet. Anhand des größten Peaks lässt sich leicht eine Abhängigkeit der Auflösung zu der Beschleunigungsspannung erkennen. Je höher die Beschleunigungsspannung, desto breiter ist der Peak bzw. niedriger ist die Auflösung. Eine mögliche Erklärung liegt in der Geschwindigkeit der Ionen. Bei größerer Beschleunigungsspannung bewegen sich die Ionen schneller durch das Stabsystem und verbringen deswegen weniger Zeit dort. Deshalb können Ionen bei einem größeren Intervall an Filtereinstellungen, die eigentlich zu instabilen Bahnen führen würden, durch den Filter gelangen, indem sie am Detektor ankommen bevor die exponentiell steigenden Auslenkungen in x- und z-Richtung zu Stößen mit den Elektroden führen.

In Abbildung 19 ist Δm in Abhängigkeit von X, einem Faktor, der proportional zur Anzahl an Oszillationen der Ionen im Stabsystem ist, dargestellt. Man erkennt, dass für eine hohe Anzahl an Oszillationen Δm , also die Durchlassbreite des Filters sinkt. Das lässt sich dadurch erklären, dass bei mehr Oszillationen, auf einer instabilen Bahn, die Wahrscheinlichkeit höher ist, dass ein Ion auf einen Stab trifft. Deswegen kommen weniger Ionen mit "falschen" Massen durch. Bei weniger Oszillationen ist es beispielsweise möglich, dass ein Ion auf einer instabilen Bahn, kurz vor Ende des Stabsystems erst an der letzten Oszillation ankommt, auf der es eigentlich die Stäbe treffen würde. Dieses Ion könnte vor dem Auftreffen auf die Stäbe aus dem Stabsystem austreten, da aufgrund der niedrigen Oszillationsmenge die zurückgelegte Strecke pro Oszillation in y-Richtung wächst. Dadurch ist es bei einer niedrigeren Oszillationsanzahl auch Ionen mit eigentlich für die Filtereinstellungen unpassenden Massen möglich, diesen zu durchqueren. Das ist auch im Plot erkennbar, da Δm sehr groß wird, sobald die Anzahl an Oszillationen klein wird.

Im Allgemeinen ähnelt der Verlauf einer Exponentialkurve. Diese Beschreibung passt jedoch nicht, da sich der Plot bei einer logarithmischen Darstellung kaum ändert. Es fällt weiterhin auf, dass die Fehler der Werte für die Oszillation so klein sind, dass sie nicht erkennbar sind. Das ist durch den kleinen Fehler der Spannungen und die große Geschwindigkeit der Teilchen zu erklären (siehe Gl. 16).

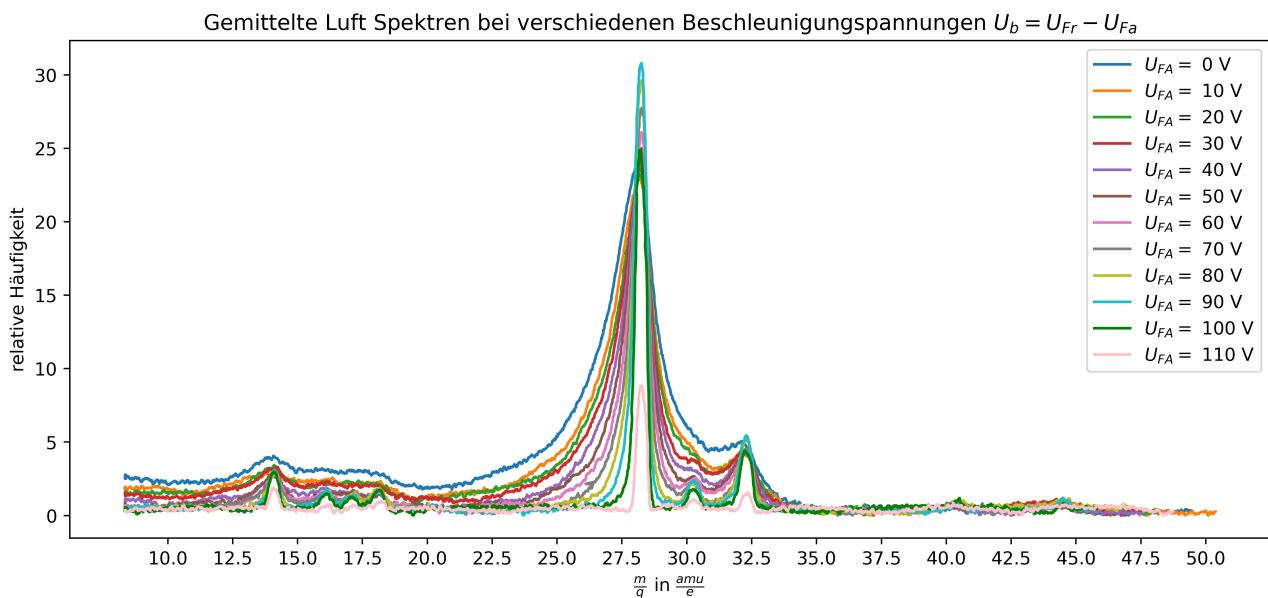


Abbildung 18: Gemittelte Massenspektren von Luft bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen.
 $U_{FR} = (113,44 \pm 0,02)$ V und $U_B = U_{FR} - U_{FA}$

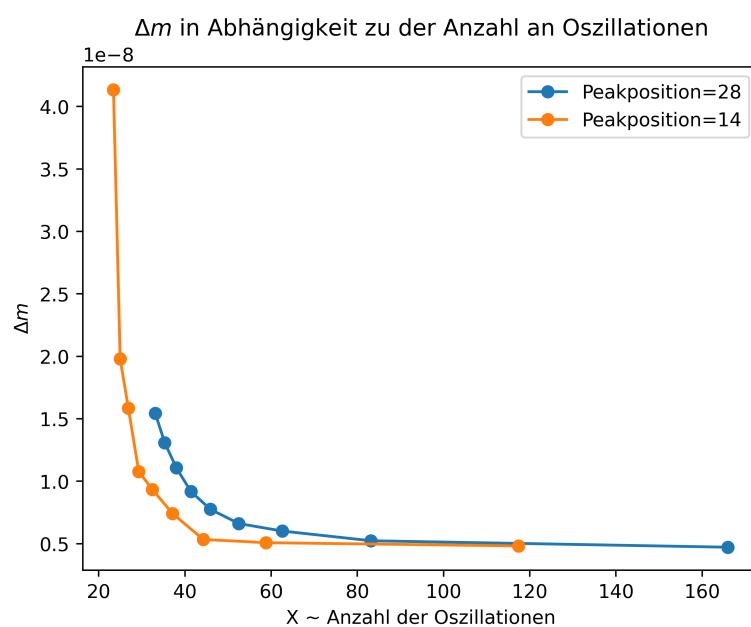


Abbildung 19: Δm in Abhangigkeit zur Anzahl an Oszillationen

6 Diskussion

6.1 Diskussion der allgemeinen Messergebnisse

Die Peaks der Massenspektren konnten bis auf einige Ausnahmen den Bestandteilen der Gase zugeordnet werden. Es fällt auf, dass einige Peaks nur über die Restbestandteile von Luft erklärt werden konnten. Es ist also möglich, dass bei dem Einlassen der Gase an irgendeiner Stelle ein wenig Luft in das Schlauchsystem eindringen kann. In 5.7.1 konnten die Unterschiede der Spektren bei verschiedenen Auflösungen erklärt. Des Weiteren wurde die theoretische Vorhersage $\frac{m}{\Delta m} \approx \text{const.}$ bestätigt, auch wenn es dort zu Abweichungen kommt, welche bereits in der Auswertung diskutiert wurden. Die relativ kleinen Fehler der Messwerte in Abb. 17 werden unter anderem dadurch erzeugt, dass der maximale Wert der Peaks wahrscheinlich oft noch durch noise vergrößert wurde, was die FWHM natürlich verkleinert, da diese weiter oben abgelesen wird. In Abschnitt 5.7.2 wurde der Zusammenhang von der Beschleunigungsspannung zur Auflösung untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Auflösung mit steigender Beschleunigungsspannung sinkt, was den Erwartungen entspricht. Zusätzlich konnte über die Anzahl der Oszillationen, welche mit der Beschleunigungsspannung zusammenhängt, eine Verbindung zur Breite der Peaks und dementsprechend zur Auflösung hergestellt werden. Weil die Auflösung für die großen Beschleunigungsspannungen so klein ist, konnte der erste Peak in Abb. 18 für die drei größten Beschleunigungsspannungen nicht ausgewertet werden, weil die FWHM nicht ermittelbar ist. Deswegen wurden, für die weitere Auswertung die Werte für die ersten drei Beschleunigungsspannungen vernachlässigt. Trotzdem kann auch da der Zusammenhang zwischen den Oszillationen und der Auflösung gut erkannt werden.

6.2 Diskussion über Auswertungsmethode

Um die Peaks eines Massenspektrum auszuwerten gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten. In diesem Versuch wurde die Position der Peaks anhand des maximalen Wertes des Peaks bestimmt. Dies führt dazu, dass die Position der Peaks manchmal am Rand eines Peaks liegt, da dort der höchste Ausschlag ist. Dieser höchste Ausschlag kann durch die noise entstehen, was die Position des Peaks verzerrt würde. Eine andere Möglichkeit wäre, die "Mitte" der Peaks als Position zu wählen. Es wurde sich allerdings aus folgenden Gründen dagegen entschieden: Einige Peaks sind asymmetrisch, steigen also auf einer Seite stärker an als auf der anderen (Beispiel Peak 8 in Abb. 14). Dort die Mitte des Peaks als Position zu nehmen, würde wenig Sinn ergeben. Des Weiteren ist die Definition der Mitte eines Peaks nicht eindeutig und auch da hätte man sich ein System überlegen müssen, welches wieder seine Vor- und Nachteile hätte. Durch die Bestimmung der Position über das Maximum ist die Position eindeutig. Da außerdem das halbe FWHM als Fehler für die Position der Peaks gewählt wurde, liegt die "Mitte" des Peaks sehr wahrscheinlich im Fehlerintervall. Die Zuordnung der Peaks zu den Fragmenten wär also nicht anders, wenn eine andere Methode zur Bestimmung der Position gewählt geworden wäre. Auch für das Mitteln der Spektren gibt es natürlich mehrere Optionen. Beispielsweise hätte man eine stärkere Mittelung wählen können, die die noise noch mehr verschwinden lässt. Es gibt jedoch viele kleine Peaks, die nicht viel größer als die noise ist (Abb. 12 oder Abb. 14), die möglicherweise bei einer stärkeren Mittelung verschwinden würden. Dies sollte mit der benutzten Mittelung verhindert werden

7 Quellen

1. Gross, Jürgen H. (2011). *Massenspektrometrie- Ein Lehrbuch*. Heidelberg: Springer Verlag
2. https://wiki.physik.fu-berlin.de/fp/_media/private:ba_7_07oct23.pdf
Zuletzt zugegriffen am: 23.11.2024
3. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Quadrupol_xy.svg
Zuletzt zugegriffen am: 25.11.2024
4. Demtröder, W. *Experimentalphysik 3*. Springer Verlag
Abschnitt QMS, S. 54 ff.
5. https://wiki.physik.fu-berlin.de/fp/_media/private:ba7_handbuch_vakuumtechnik_kapitel_partialdruckmassenspektrometer.pdf
S. 2 ff., Zuletzt zugegriffen am: 25.11.2024
6. https://wiki.physik.fu-berlin.de/fp/_media/private:ba7_so_funktionieren_indirekte_vakuumdruckmessesysteme_leybold_seite4.pdf
Zuletzt zugegriffen am: 26.11.2024
7. https://wiki.physik.fu-berlin.de/fp/_media/private:ba7_handbuch_vakuumtechnik_kapitel_molekular_und_turbomolekularpumpen_seite24ff.pdf
Zuletzt zugegriffen am: 22.11.2024
8. https://wiki.physik.fu-berlin.de/fp/_media/private:ba7_massenspektren_aufgaben_bsp.pdf
Zuletzt zugegriffen am: 25.11.2024
9. https://de.wikipedia.org/wiki/Turbomolekularpumpe#/media/Datei:Cut_through_turbomolecular_pump.jpg
Zuletzt zugegriffen am: 23.11.2024
10. https://de.wikipedia.org/wiki/Membranpumpe#/media/Datei:Bomba_diafragma.jpg
Zuletzt zugegriffen am: 25.11.2024
11. https://de.wikipedia.org/wiki/Drehschieberpumpe#/media/Datei:Pompe_Ã¤_palettes.gif
Zuletzt zugegriffen am: 25.11.2024
12. WebElements <https://www.webelements.com/argon/>, Zuletzt zugegriffen am: 21.11.2024
13. https://chem.libretexts.org/Courses/Nassau_Community_College/Organic_Chemistry_I_and_II/11%3A_Structure_and_Synthesis_of_Alcohols/11.04%3A_Spectroscopy_of_Alcohols
Zuletzt zugegriffen am: 25.11.2024
14. <https://www.dshs-koeln.de/institut-fuer-biochemie/analyse-methoden/massenspektrometrie/>
Zuletzt zugegriffen am: 24.11.2024
15. Zuordnung organischer Fragmente: https://wiki.physik.fu-berlin.de/fp/_media/private:ba7_spectrometric_identification_of_organic_compounds_7th_ed_silversteinappenda_s47.pdf
S.47 ff. Zuletzt zugegriffen am: 24.11.2024
16. Hesse, M.; Herbert, M.; Zeeh, B. (2005). *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Stuttgart: Thieme Verlag, S. 250 ff.
17. Keithley Voltmeter: <https://www.utwente.nl/en/tnw/slt/documentation/Equipment/GeneralEquipment/keithley197.pdf> S. 2 Zuletzt zugegriffen am: 26.11.2024
18. Jousten, Karl (2018). *Handbuch Vakuumtechnik*. Springer Verlag
19. <https://www.ge-weierheide.de/wp-content/uploads/2021/05/Praesentation-Vakuumpumpen.pdf> Zuletzt zugegriffen am: 24.11.2024
20. <https://www.pumpsystems.de/post/anwendung-und-funktion-von-membranpumpen>
Zuletzt zugegriffen am: 24.11.2024
21. <https://etpwww.etp.kit.edu/~simonis/praktikum/p2/p2-versuchsanleitungen/VakuumGrundlagen.pdf> Zuletzt zugegriffen am: 24.11.2024

22. Zusammensetzung von Luft: <https://www.hlnug.de/themen/luft/grundlagen>
Zuletzt zugegriffen am: 26.11.2024
23. https://wiki.physik.fu-berlin.de/fp/_media/private:ba7_mass_spectrometry_englisch_qms_k.pdf
S. 9, Zuletzt zugegriffen am: 25.11.2024