

Massenspektrometer

I. Einführung

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

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

II. Versuchsaufbau

1. Vakuumsystem

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

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

Zur Totaldruckmessung in der Hochvakuumkammer dient eine Ionisationsmeßröhre vom Typ Bayard-Alpert gut sichtbar in einem Glaskolben (IV). **Bitte den Glaskolben nicht anfassen, da sich Fingerabdrücke einbrennen!** Der Vorvakuumdruck vor der Turbopumpe wird mit einem Wärmeleitungsmanometer bestimmt (TC1). Beide Meßröhren werden mit einem gemeinsamen Kontrollgerät ("Multigauge") ausgelesen. Dieses Kontrollgerät beinhaltet auch Sicherheitsschalter, die bei Erreichen eingestellter Druckpunkte die Turbopumpe anschalten ($p_1 < 1$ mbar) bzw. das Filament des Massenspektrometers ausschalten ($p_5 > 2 \cdot 10^{-5}$ mbar).

2. Massenspektrometer

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

verwenden Sie die im Anhang C angegebene Abhängigkeit von der Potentiometereinstellung. Standardspektren werden mit $E = 65 \text{ eV}$ und $I_e = 1 \text{ mA}$ durchgeführt.

4. Gaseinleitung

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

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

III. Versuchsdurchführung

1. Einführung

Machen Sie sich zunächst mit dem Vakuumsystem und dem Massenspektrometer vertraut! Nehmen Sie ein Restgas-Spektrum (oder mehrere Teilbereiche) im Massenbereich 1 - 200 amu auf. **Hinweis: Alle Spektren sollten unter Standardbedingungen ($E = 65 \text{ eV}$, $I_e = 1 \text{ mA}$) aufgenommen werden!**

Nutzen Sie die Empfindlichkeit aus, um auch kleinere Bestandteile sichtbar zu machen. Erklären Sie die dominierenden Linien, besonders bei $m = 28, 32, 44$.

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

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

2. Auftrittsenergie von Argon

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

Lassen Sie mit dem Dosierventil bei angeschlossener Turbo-Pumpe Argon ($m = 40$) bis zu einem konstanten **Maximaldruck $p = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$** in die Kammer ein. Messen Sie die Auftrittsenergien (Ionisierungsenergien) von Ar^+ und Ar^{++} bis etwa 100 eV. Wählen Sie im interessanten Energiebereich die Messintervalle entsprechend klein ($\approx 0.5 \text{ eV}$). Vergleichen Sie Ihr Meßergebnis mit den Literaturwerten. Möglicherweise sollte die eingestellte Elektronenenergie für die weiteren Messungen reskaliert werden (?).

3. Dissoziationsenergien von Stickstoff

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

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

4. Quantitative Analyse

Für die weitere Messung bestimmen Sie zunächst den Verlauf des Untergrunds für $m = 14$ und $m = 28$ in Abhängigkeit der Elektronenenergie. Nehmen Sie ein Spektrum auf.

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

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

5. Qualitative Analyse

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

6. Restgasanalyse

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

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

IV. Sonstige Hinweise

Zur **Evakuierung des Systems** ist darauf zu achten, daß das **gelbe Belüftungsventil der Turbopumpe geschlossen** ist! Drehschieberpumpe und Turbopumpe sollen möglich gleichzeitig angeschaltet werden. Die Turbopumpe startet automatisch bei Erreichen des eingestellten Schaltpunktes von 1 mbar.

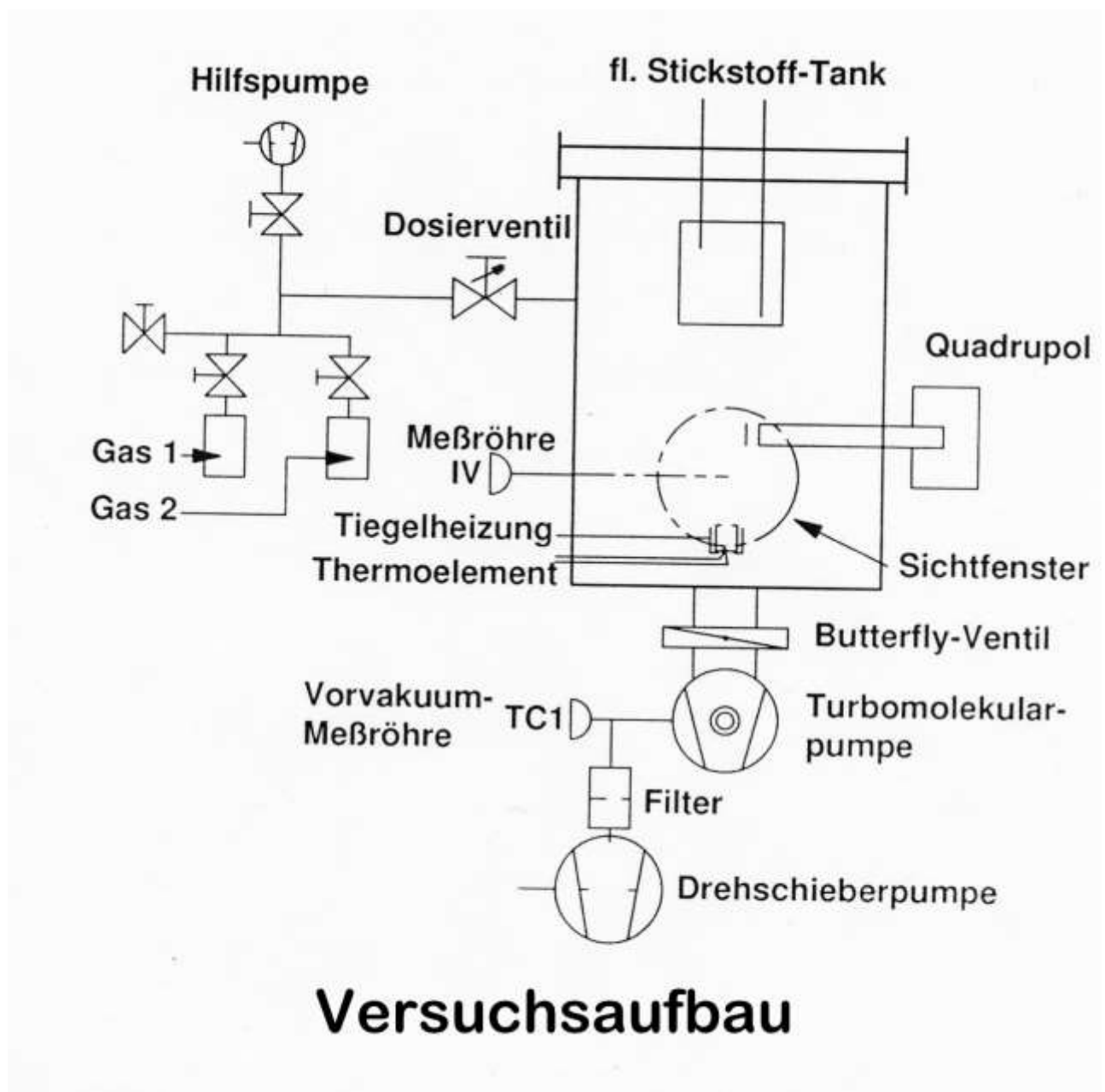
Turbopumpe und Massenspektrometer können nur betrieben werden wenn die beiden Meßröhren arbeiten, da diese die entsprechenden Schaltpunkte des Druckmeßgeräts betätigen.

Nach eventuellem **Abschalten der Turbopumpe** ist diese sofort vorsichtig über das **gelbe Belüftungsventil** auf der Hochvakuumseite zu **belüften**! Soll der Rezipient dabei nicht belüftet werden, so ist vorher das Butterfly-Ventil handfest zu schließen.

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

V. Literatur

- Wutz, Adam, Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, 3. Aufl., ViewegBraunschweig, 1986
- H. Kienitz (Hrsg.), *Massenspektrometrie*, Verlag Chemie Weinheim, 1968 (Standort: FBC, chem 3.6, 68A/671)
- C. Brunnée, H. Voshage, *Massenspektrometrie*, Thiemig Verlag München, 1964(Standort: FBP, phys 7.27, 64A/914b)
- H.E. Duckworth, R:C: Barber, The Late V.S. Venkatasubramanian, *Mass Spectroscopy*, 2. Ed. Cambridge University Press, 1986 (Standort: FBC, chem 3.6, 83A/784)
- H. Budzikiewicz, *Massenspektrometrie*, 3. Aufl., Verlag Chemie Weinheim, 1992 (Standort: FBC, chem 3.6, 81A/403)



Grundlagen der Vakuumtechnik

[1]

5.3.1 Drehschieberpumpen

5.3.1.1 Wirkungsweise und technischer Aufbau

Die Wirkungsweise einer Drehschieberpumpe zeigt Bild 5.10. In einem exzentrisch gelagerten Rotor, der von einer Motorwelle angetrieben wird, sind zwei – in vielen Fällen auch drei oder mehr – Schieber angeordnet, die durch Federn oder durch die Zentrifugalkraft während der Rotation an die Gehäusewand gepreßt werden. Das abzusaugende Gas tritt durch den Ansaugstutzen in den sich bei der Rotation vergrößernden sichelförmigen Schöpfraum durch eine Stirnfläche ein. Da der sichelförmige Ansaugraum beim Ansaugen jedesmal sozusagen neu gebildet wird, entsteht kein schädliches Volumen zum Rezipienten hin. Durch die Vergrößerung des Schöpfraumes beim Drehen der Pumpe kommt die Schöpfwirkung bzw. Pumpwirkung zustande. Etwa bei Stellung II (Bild 5.10) hat der Schöpfraum sein maximales Volumen V_{\max} erreicht. Beim Weiterdrehen (Stellung III) kommt das vorher angesaugte Gas in den Verdichtungsraum, während im Schöpfraum neues Gas aus dem abzupumpenden Behälter angesaugt wird. Im Verdichtungsraum wird das Gas so weit verdichtet, bis sich bei etwa 1050 mbar (800 Torr) das Auspuffventil öffnet und das Gas ausgestoßen wird. Zum besseren Abdichten ist die Ölfüllung der Pumpe so gewählt, daß das Auspuffventil im Betrieb ölüberlagert ist. (Über dem Ventil befindet sich noch ein Beruhigungsraum, in dem das ausgestoßene Gas weitgehend vom mitgerissenem Öl befreit wird.)

Durch Ölbohrungen und Ölkänäle wird erreicht, daß zwischen dem Gehäuse und den Stirnflächen des Rotors und Schiebers überall Öl vorhanden ist und daß die Schieber zwischen Schöpf- und Verdichtungsraum einen kleinen Ölsee vor sich herschieben. Dadurch wird eine

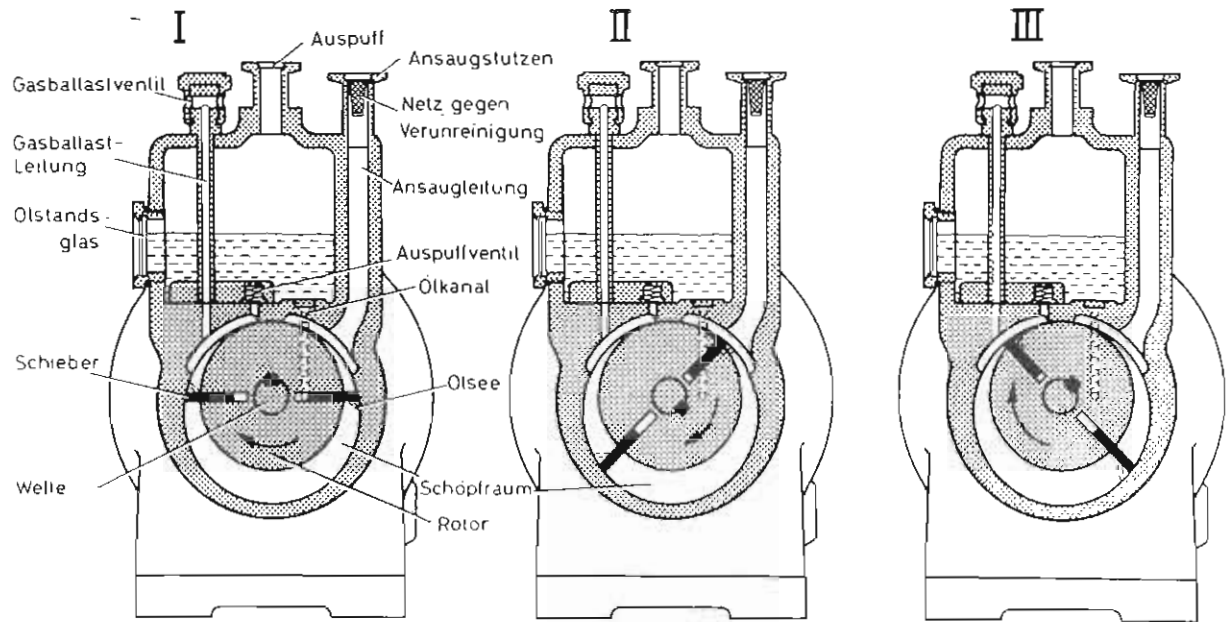


Bild 5.10 Pump-Phasen I bis III der Drehschieberpumpe

gute Abdichtung zwischen Verdichtungs- und Schöpfraum erreicht. Bei sehr kleinen Gasdurchsätzen füllt das Öl des kleinen Ölsees am Schieber kurz vor dem Ausstoßen den Auspuffkanal praktisch ganz aus. Dadurch wird zwar einerseits erreicht, daß auch im Verdichtungsraum kein schädliches Volumen entsteht, andererseits öffnet sich aber das Auspuffventil beim Weiterdrehen durch den Ölschlag plötzlich, wodurch das relativ laute Ventilklappen vieler bei Enddruck laufender Pumpen herrührt. Solange noch Gas gefordert wird, öffnet das Ventil durch das Gaspolster weich. Da heutzutage der durch das Ventilklappen hervorgerufene Lärm stört, wird künstlich den Pumpen durch eine kleine Düse etwas Gas zugeführt, so daß auch während des Betriebs bei Enddruck dieser Ölschlag nicht auftritt.

Die Vakuumpumpe ist also gleichzeitig eine Ölpumpe, die ihren gesamten Ölvorrat dauernd umpumpt. Der Ölkreislauf ist in einer guten Vakuumpumpe mindestens genau so wichtig wie die Gasführung. Meistens beträgt die umgepumpte Ölmenge etwa 1 % des Nennsaugvermögens. Bei der Pumpe mit einem Nennsaugvermögen von $12 \text{ m}^3/\text{h}$ werden also pro Stunde etwa 12 l Öl umgepumpt.

Drehschieberpumpen werden in ein- und zweistufiger Ausführung gebaut. Durch das Hintereinanderschalten bei den zweistufigen Pumpen wird ein besserer Enddruck und dann im Zusammenhang damit auch bei niedrigen Drücken noch gutes Saugvermögen erreicht. Bei den zweistufigen Pumpen sind die Pumpstufen so geschaltet, daß der Auspuffstutzen der ersten („Hochvakuum“-)Stufe mit dem Ansaugstutzen der zweiten (Vorvakuum-)Stufe ohne Zwischenschalten eines Ventils verbunden ist. Die zweite Stufe wirkt damit sozusagen als Vorpumpe für die erste Stufe. Da die erste Stufe infolgedessen nicht bis auf Atmosphärendruck verdichtet, hat eine zweistufige Pumpe wie oben erwähnt, die besseren Enddrücke. Selbstverständlich ist der Ölkreis so eingerichtet, daß Öl, welches zum Beispiel über dem Ventil mit Gas von Umgebungsdruck in Berührung gekommen ist, zuerst in die Vorvakuumstufe geleitet und hier weitgehend entgast wird, ehe es in die Hochvakuumstufe gelangt.

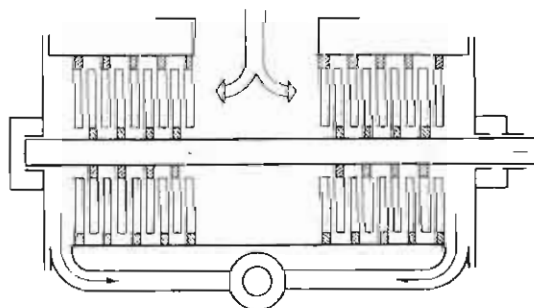
7.3 Turbomolekularpumpen

Die Turbomolekularpumpe wurde 1956 von W. Becker erfunden [4]. Der Erfinder nannte die Pumpe damals „Neue Molekularpumpe“ und nahm darauf Bezug, daß der Wirkungsweise der neuen Pumpe das physikalische Prinzip der Gaedeschen Molekularpumpe [1] zu Grunde liegt. Das Neue besteht in der völlig neuen Konzeption des mit Schaufeln versehenen Rotors, der damit an den Rotor von Turbinen erinnert. Die Konstruktion ermöglicht ein hohes Saugvermögen bei „Luftspalten“ von 1 mm und mehr, während bei der Gaedeschen Molekularpumpe der Luftspalt zur Abdichtung nur einige hundertstel Millimeter betragen durfte.

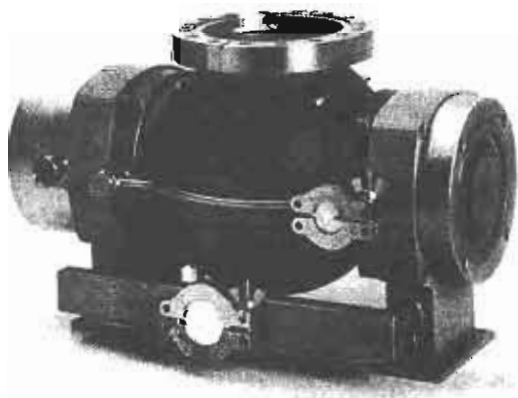
Die Beckersche Konstruktion und ihre Weiterentwicklung hat den Turbo-Molekularpumpen weite Anwendungsgebiete (s. Abschnitt 7.7) erschlossen, so daß diese Pumpen heute vielfach statt der klassischen Diffusionspumpe, insbesondere deren kleinerer Baugrößen, eingesetzt werden.

7.3.1 Entwicklung

Die Anordnung von Becker ist schematisch in Bild 7.5a dargestellt; Bild 7.5b zeigt eine Ansicht dieser Pumpe. Auf Stator und Rotor sitzen ineinandergreifende Schaufelkränze ähnlich den Leit- und Radschaufeln einer Turbine. Sie sind aus dicken Scheiben hergestellt, aus denen die „Turbinen“-Schaufeln radial ausgefräst werden, derart, daß die azimutale Schlitzbreite längs des Radius konstant ist. Bild 7.6 zeigt eine radiale Aufsicht auf die



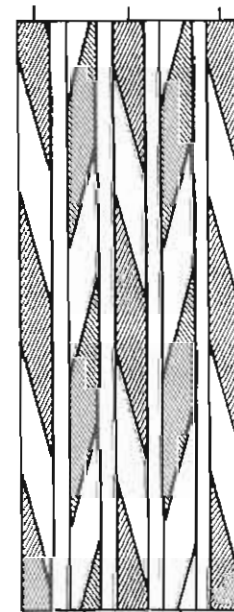
a)



b)

Bild 7.5 a) Schema, b) Photo der Turbomolekularpumpe von Becker [4] (zweiflutig).

Statorscheiben



Rotorscheiben

Bild 7.6 Aufsicht auf die Peripherie des Rotor-Stator-Pakets der Beckerschen Turbomolekularpumpe

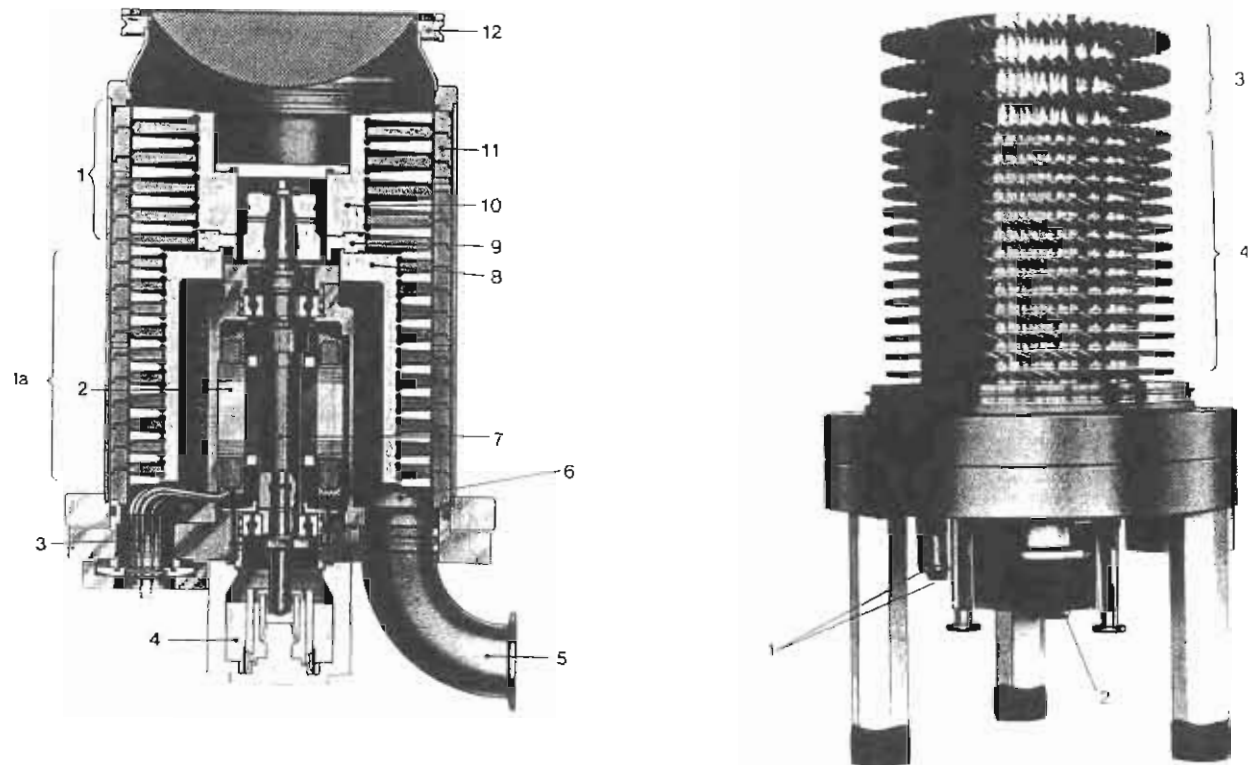


Bild 7.8

- a) Schnitt durch die einflutige Turbomolekularpumpe TURBOVAC 450.
1 Rotor-/Stator-Schaufelpaket der Ansaugstufe; 1a Rotor-Stator-Paket der Kompressionsstufe;
2 Kurzschlußläufermotor; 3 Stromzuführungen; 4 Ölvorrat; 5 Vorvakuumstutzen; 6 Vorvakuumraum; 7 Lagerwelle; 8 Unterer Rotorteil; 9 Zwischenflansch; 10 Oberer Rotorteil; 11 Distanzring des Statorpakets; 12 Hochvakuumflansch mit eingesetztem Schmutzfängersieb.
- b) Ansicht einer TURBOVAC-Pumpe ohne Gehäuse und Stator. 1 Anschluß der Wasserkühlung; 2 Vorvakuumstutzen; 3 Rotorschaufeln der Ansaugstufe; 4 Rotorschaufeln der Kompressionsstufe.

eine strömungsbegünstigte Zuführung des abzupumpenden Gases in die Turbine gewährleistet wird. Dies hat den Vorteil, daß der Leitwert des Ansaugkanals und damit das Saugvermögen der Pumpe groß werden.

Der Turbinendurchmesser ist etwas größer als der Durchmesser des Ansaugflansches gewählt. Dadurch werden die Schaufeln in das Gebiet besonders hoher Umfangsgeschwindigkeit verlängert, was das Saugvermögen und die Kompression verbessert. Das abzupumpende Gas wird längs der Rotor-Stator-Konfiguration verdichtet und im Vorvakuumraum 6 gesammelt, von wo das Gas über den Vorvakuumstutzen 5 ausgestoßen wird. Der Turbinenrotor besteht aus zwei Teilen, 8 und 10, die über einen Zwischenflansch 9 zusammengehalten werden, der gleichzeitig die Verbindung von Rotor und Lagerwelle 7 herstellt. Der Rotor ist aus einer speziell ausgesuchten Aluminiumlegierung hergestellt. Die Stufen werden in Scheiben aus dem Vollen gedreht und anschließend axial längsgeschlitzt, so daß die Schaufeln entstehen, die auf einen Anstellwinkel α geschränkt werden.

Die mechanische Festigkeit derart hergestellter Rotoren ist sehr hoch. So liegt beispielsweise die Zerreißgrenze für den Rotor des Typs TURBOVAC 450 bei einer Drehfrequenz $f = 45000 \text{ min}^{-1}$, so daß ein bedeutender Sicherheitsfaktor gegenüber der Nenn-drehfrequenz $f = 24000 \text{ min}^{-1}$ gewährleistet ist.

Die Statoreinheit ist aus halbkreisförmigen Stufenpaaren aus Aluminiumblech aufgebaut, die zu je einer Stufe zwischen zwei Rotorstufen zusammengelegt und über Distanzringe 11 gegeneinander auf Abstand gehalten werden. Über die sich selbst zentrierende Stator-

Tabelle 7.1 Auf die mittlere thermische Molekulargeschwindigkeit \bar{c} bezogene Umfangsgeschwindigkeit $u_* = u/\bar{c}$, für eine Umfangsgeschwindigkeit $u = 220 \text{ ms}^{-1}$, für verschiedene Gase und Dämpfe der Temperatur $\vartheta = 20^\circ\text{C} \hat{=} T = 293 \text{ K}$

Gas, Dampf	\bar{c} in ms^{-1} bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ nach Gl. (2.55)	$u_* = \frac{220 \text{ ms}^{-1}}{\bar{c}}$
H_2	1754	0,125
N_2	470	0,47
Ar	394	0,56
Hg	175	1,26
Apiezon-Öl.	135	1,63



Bild 7.9 TURBOVAC Typenreihe 50/150/360/450/1000/1500/3500 (vgl. Tabelle 7.2)

einheit wird der Pumpenmantel gezogen, der an der oberen Öffnung den Ansaugflansch 12 enthält. Dieser Aufbau gewährleistet eine leichte Demontage des Stators, ohne den Rotor ausbauen zu müssen. Im demontierten Zustand können Rotor und Stator vom Anwender bei Bedarf gereinigt werden.

Bei der Nenndrehfrequenz $f = 24000 \text{ min}^{-1}$ ergibt sich an den Rotorscheufelenden eine Umfangsgeschwindigkeit $u = 220 \text{ ms}^{-1}$. Die auf die thermische Geschwindigkeit \bar{c} der Moleküle bezogene Umfangsgeschwindigkeit u beträgt in diesem Fall $u_* = u/\bar{c} = 220 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 475 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 0,47$ (vgl. Beispiel 7.1 und Tabelle 7.1). Längs der Schaufel ist die Geschwindigkeit u in Richtung Schaufelfuß kleiner, so daß für die praktische Auslegung der Turbine mit einem Mittelwert der bezogenen Geschwindigkeit $u_* = 0,4$ gerechnet werden muß. Um das Saugvermögen zu steigern, ist der Rotordorn ansaugseitig verjüngt, womit die den einfallenden

den Gasmolekülen dargebotene Ansaugfläche wesentlich vergrößert wird. Sobald die Gasmoleküle durch einige Ansaugstufen eingefangen sind, können sie auf einem radial weiter außen liegenden Bereich verdichtet werden, wo u_* größer ist.

Der Turbinenrotor wird über eine Lagerwelle 7 durch einen Kurzschlußläufermotor 2 direkt angetrieben. Der Elektromotor ist innerhalb des hohl ausgebildeten Rotors in einem Gehäuse angeordnet und befindet sich im Vorvakuumraum 6. Der Kurzschlußläufer ist auf der Welle aufgeschraubt. Die Welle ist in zwei ausgewählten Schulterkugellagern gelagert, die eine hohe Lebensdauer gewährleisten. Die Lager werden mit einem Öl extrem niedrigen Dampfdrucks auf sehr einfache Weise versorgt. Dazu ist die Welle hohl und am unteren Ende konisch ausgebildet. Dieses untere Ende taucht in den Ölvorrat 4 ein und fördert durch die Zentrifugalwirkung dosierte Mengen Öl. Das Öl wird über Austrittsöffnungen in die Lager vernebelt. Dadurch wird ein einfacher zuverlässiger Ölkreislauf gebildet, der keine weitere Wartung benötigt. Das Ölvorratsgefäß ist aus Plexiglas hergestellt, so daß der Ölstand leicht kontrolliert werden kann. Das Motorgehäuse wird mit Wasser über eine Kühlschlange gekühlt. Der Kurzschlußläufermotor wird extern von einem Frequenzwandler versorgt, der außerdem die ca. 5 min dauernde Hochlaufphase steuert.

Neben der Ölschmierung der Lager hat sich in neuerer Zeit auch die Fettschmierung [12, 13] durchgesetzt, die einen lageunabhängigen Einbau der Turbomolekularpumpe ermöglicht (s. Tabelle 7.2). Durch die Vollkapselung der Kugellager kann kein Schmiermittel aus dem Motorraum in den Hochvakuumraum gelangen, selbst dann nicht, wenn die Pumpe überkopf betrieben wird.

Beim Mindestmengen-Schmiersystem muß von Zeit zu Zeit mittels einer geeigneten Vorrichtung nachgefettet werden. Hierzu ist für jedes der beiden Kugellager eine Nachfettbohrung vorgesehen.

Durch Verwendung einer sog. „Spindellagerung“ kann in der Spindelhülse eine erhebliche Menge Fett untergebracht werden, – dieser Vorrat reicht für die gesamte Lebensdauer der Kugellager zur Schmierung aus, so daß kein Nachfetten erforderlich ist und damit eine Routinewartung entfällt. Dem Ziel einer „beliebig langen“ Lebensdauer dient auch der Vorschlag, Gleitlager zu verwenden [14].

Turbomolekularpumpen werden in verschiedenen Größen hergestellt, um den unterschiedlichen Anwendungen Rechnung zu tragen. Das ergibt eine Pumpenreihe mit abgestuftem Saugvermögen. In Bild 7.9 ist eine Pumpenreihe des Typs TURBOVAC (Hersteller Leybold-Heraeus) zu sehen. Die Pumpen unterscheiden sich im wesentlichen durch ihren Durchmesser. In Tabelle 7.2 sind die unterschiedlichen Merkmale aufgeführt. Um für jede Turbine eine etwa gleiche Umfangsgeschwindigkeit zu erhalten, ist die Drehfrequenz bei dem kleinsten Typ am höchsten ($f = 72\,000\text{ min}^{-1}$) und beträgt beim größten Typ nur mehr $f = 15\,000\text{ min}^{-1}$. Anstelle der üblichen Wasserkühlung kann vor allem bei kleineren Pumpen wahlweise auch Luftkühlung angewandt werden (s. Tabelle 7.2).

Zwei konstruktive Lösungen für eine völlig kohlenwasserstofffreie Turbomolekularpumpe sind realisiert worden: eine Turbomolekularpumpe mit magnetischer Aufhängung des Rotors [9] und – als andere Lösung – die Verwendung von Luftlagern [10].

7.3.3 Pumpmechanismus

Zur Veranschaulichung des Pumpmechanismus einer Turbomolekularpumpe betrachten wir eine einzige Rotorstufe der Turbineneinheit. Bild 7.10a zeigt eine Draufsicht auf die Schaufeln: sie sind gegen die Stufenebene um den Winkel α geschränkt, ihre Dicke t wollen

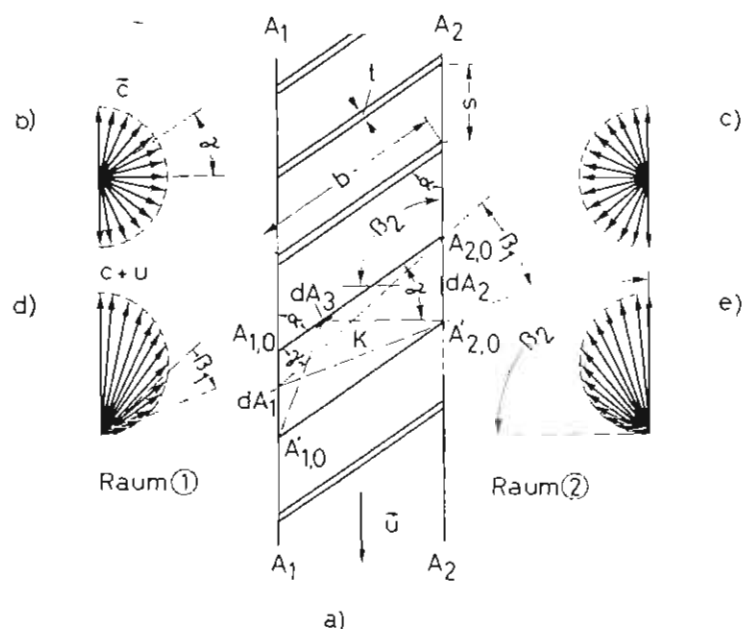


Bild 7.10

Zum Pumpmechanismus der
Turbomolekularpumpe

wir im Rahmen dieser Betrachtung vernachlässigen; senkrecht zur Zeichenebene seien die Schaufeln eben, parallel und sehr lang. Die Rotorstufe trennt Raum ① von Raum ② und fördert dann Moleküle von ① nach ②, wenn die Wahrscheinlichkeit $P_{1,2}$ dafür, daß ein Molekül, das auf die linke Begrenzungsfläche $A_1 A_1$ auftrifft, in den Raum ② zu gelangen, größer ist als die entsprechende Wahrscheinlichkeit $P_{2,1}$ für die Begrenzungsfläche $A_2 A_2$. Die Rotorstufe bewegt sich mit der Geschwindigkeit u nach unten. Die Moleküle in ① und ② haben eine räumlich isotrope Geschwindigkeitsverteilung, wie sie in den Bildern 7.10b und c dargestellt ist, allerdings nur mit der Hälfte der Geschwindigkeitsvektoren, die auf $A_1 A_1$ bzw. $A_2 A_2$ hin gerichtet sind.

Die Bilder 7.10b und c enthalten bereits die vereinfachende Annahme, daß alle Moleküle den gleichen Geschwindigkeitsbetrag \bar{c} (mittlere thermische Geschwindigkeit) besitzen. Weiter wollen wir vereinfachend annehmen, daß $\bar{c} = u$. Unsere veranschaulichende Betrachtung wird besonders einfach, wenn wir uns auf die bewegten Schaufeln „setzen“; dann hat die „relative“ Geschwindigkeitsverteilung die Gestalt der Bilder 10d und e. Diese Beschränkung auf die Geschwindigkeitsvektoren in der Zeichenebene dürfen wir machen, weil die Schaufeln senkrecht zur Zeichenebene sehr lang sein sollen.

Wir betrachten nun eine „Kammer“ K zwischen $A_{1,0}$, $A'_{1,0}$, $A_{2,0}$, $A_{2,0}$:

- Moleküle, die in ① von links auf das Flächenelement dA_1 treffen, können im Freiflug durch K fliegen, wenn sie in der Geschwindigkeitsverteilung nach Bild 10d in dem durch zwei zur Zeichenebene senkrechten Ebenen begrenzten Sektor mit dem Winkel β_1 liegen. Für die anderen Flächenelemente dA_1 zwischen $A_{1,0}$ und $A'_{1,0}$ ist aus Bild 10 (a und d) ein etwas anderes β_1 zu entnehmen. Eine analoge Betrachtung auf der rechten Seite von Bild 10 zeigt, daß für alle dA_2 zwischen $A_{2,0}$ und $A'_{2,0}$ (Winkel β_2) kein einziges Molekül im Freiflug durch K von rechts nach links fliegen kann. Damit ist infolge der Schaufelbewegung $P_{1,2, \text{frei}} > P_{2,1, \text{frei}}$.
- Die nicht im Freiflug durch die Kammer kommenden Teilchen treffen auf die Wände $A_{1,0} - A_{2,0}$ und $A'_{1,0} - A'_{2,0}$. Sie werden dort eine Verweilzeit lang adsorbiert und desorbieren nach dieser Zeit isotrop in den über der betreffenden Fläche liegenden Halbraum, und zwar mit der Geschwindigkeit \bar{c} , sofern – was anzunehmen ist – die Schaufeltemperatur gleich der Gasttemperatur ist (vgl. dazu Abschnitt 3.2). Die vom speziellen

Flächenelement dA_3 – es liegt der Mitte von $A'_{1,0} - A'_{2,0}$ gegenüber – desorbierenden Teilchen werden wegen der Isotropie und aus geometrischen Gründen zu gleichen Anteilen (Winkel γ) in Raum ① und Raum ② fliegen. Für alle rechts von dA_3 liegenden Flächenelemente ist der sich nach ② öffnende Raumwinkel größer als der sich nach ① öffnende ($\gamma_2 > \gamma_1$); da jene in der Überzahl sind, wird also auch der Desorptionsstrom nach ② größer als der nach ① sein. Für die Wand $A'_{1,0} - A'_{2,0}$ gilt das Umgekehrte. Weil aber die Zahl der auf diese Wand auftreffenden und adsorbierten Teilchen kleiner ist als die Zahl der auf die obere Wand auftreffenden und adsorbierten Teilchen – was man in Analogie zu a) plausibel machen kann – ergibt sich wieder ein Überschußstrom an Teilchen von links nach rechts, und es ist infolge einfacher Adsorption/Desorption $P_{1,2,des} > P_{2,1,des}$.

- c) Die desorbierenden Teilchen können auch auf die gegenüberliegende Wand treffen und dort erneut adsorbiert werden. Bei der Desorption haben sie wieder die Wahl: nach ①, nach ②, oder nochmals adsorbiert. Der Erfolg für einen effektiven Teilchentransport $① \rightarrow ②$ ist nicht mehr einfach überschaubar und kann nur durch umfangreiche Rechnung ermittelt werden.

Die von der Rotorstufe von ① nach ② geförderten Moleküle haben eine von der Maxwell'schen abweichende Geschwindigkeitsverteilung, und dieser gestörten Verteilung ist noch eine Driftgeschwindigkeit der Größenordnung \bar{u} überlagert. Mit dieser Drift strömen die Teilchen in den Stator ein. Hat u die Größenordnung \bar{c} , so werden sie – abhängig vom Anstellwinkel – parallel zu den Statorwänden strömen und weniger Wandstöße erleben als bei reiner Maxwellverteilung. Die Durchtrittswahrscheinlichkeit wird dadurch in den hinteren Stufen einer mehrstufigen Anordnung etwas größer als in der ersten. Durch die Wandstöße werden die Teilchen wieder mehr (für $u \geq \bar{c}$) oder weniger (für $u \approx c$) Maxwellverteilt. Ein Teil hat wiederum die Chance, im Stator kanal zurückzudiffundieren. Der andere Teil, dessen Geschwindigkeitsverteilung noch einen Rest der Drift besitzt, tritt in die nachfolgende Rotorstufe ein.

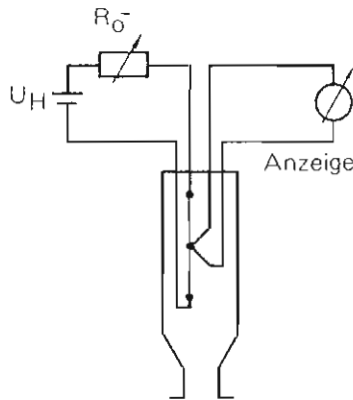


Bild 11.21 Schema eines Wärmeleitungsvakuummeters mit Thermo-Element.

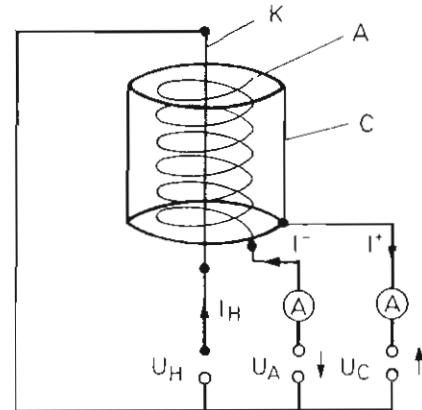


Bild 11.22 Prinzip des Ionisationsvakuummeters mit Glühkathode.

U_H = Heizspannung; I_H = Heizstrom der Glühkathode; U_A = Anodenspannung; I^- = Elektronenstrom zur Anode; I^+ = Ionenstrom zum Kollektor.

11.4.5 Hinweise zur Verwendung von Wärmeleitungsvakuummetern

Wärmeleitungsvakuummeter haben ihre größte Bedeutung im Druckbereich des Feinvakuums und dort insbesondere zur Kontrolle des Vorvakuumms von mehrstufigen Pumpsystemen und zur Überwachung des Grobpumpvorgangs. Darüber hinaus sind Wärmeleitungsvakuummeter, und zwar insbesondere die nach dem Prinzip der konstanten Temperatur arbeitenden, in hohem Maße für Steuer- und Regelzwecke geeignet, da sie eine sehr kleine Einstellzeit 20 ... 50 ms – haben und über ein großes Ausgangssignal – 0 ... 10 V – verfügen. Diese Eigenschaften zusammen mit der Tatsache, daß Wärmeleitungsvakuummeter die preiswertesten elektrisch anzeigenden Vakuummeter sind, lassen es verständlich erscheinen, daß sie zu den am weitesten verbreiteten Vakuummeßgeräten gehören.

Die Skalenangaben der Anzeigeeinstrumente der im Handel befindlichen Wärmeleitungsvakuummeter gelten für Luft und Stickstoff. Für andere Gase sind die in Bild 16.16 angegebenen, auf Luft (Stickstoff) bezogenen Kalibrierkurven zu beachten. In diesem Fall wird der angezeigte Druck auch als „Stickstoffäquivalentdruck“ bezeichnet.

11.5 Ionisationsvakuummeter (Meßbereich $1 \dots 10^{-11}$ mbar, s. Tabelle 16.12)

11.5.1 Prinzip und Einteilung

Bei Ionisationsvakuummetern erfolgt die Druckmessung auf indirekte Weise durch Messung einer der Teilchenanzahldichte n proportionalen elektrischen Größe. Zur Erzeugung dieser elektrischen Größe wird das Gas, dessen Druck gemessen werden soll, ionisiert. Je nach der Art, wie diese Ionisierung vorgenommen wird, ist die elektrische Meßgröße entweder ein reiner Ionenstrom (Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter, Abschnitt 11.5.2) oder ein Gasentladungsstrom (Kaltkathoden-Ionisationsvakuummeter, Abschnitt 11.5.3). Das Meßprinzip soll an Hand der zuerst genannten Meßgröße erläutert werden. Das Ionisationsvakuummeter besteht in diesem Falle (s. Bild 11.22) aus einer Elektronen emittierenden Glühkathode K, einer diese umgebenden positiven, als Gitter ausgebildeten Anode A und – wiederum konzentrisch dazu – dem Ionenkollektor C, dessen Potential negativer als die Potentiale von Kathode und Anode ist. Die von der Kathode K emittierten Elektronen mit der Strömstärke I^- stoßen mit den Gasteilchen zusammen, die dabei ionisiert werden.

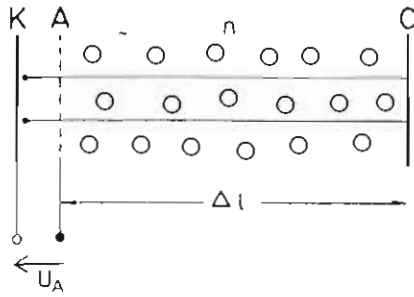
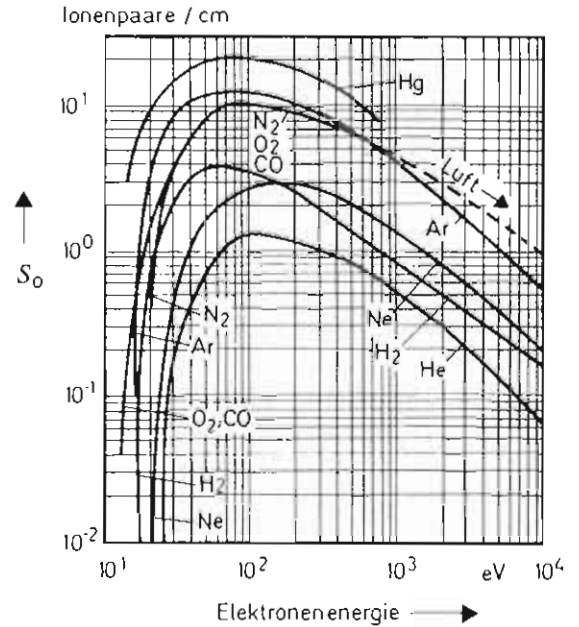


Bild 11.23 Schema des Ionisationsvakuummeters zur Berechnung des Ionenstroms I^+ . U_A = Beschleunigungsspannung der Elektronen, eU_A = Elektronenenergie.

Bild 11.24

Differentielle Ionisierung S_0 von Elektronen verschiedener Energie in verschiedenen Gasen des Zustands $p_0 = 1,33 \text{ mbar}$, $\vartheta = 0^\circ \text{C}$ ($T = 273,15 \text{ K}$).



Die so gebildeten positiven Ionen gelangen zum Ionenfänger C und werden als Ionenstrom I^+ gemessen.

Auf dem Weg Δl durch das Gas der Teilchenanzahldichte n (vgl. Bild 11.23 und Abschnitt 2.4.7 sowie Bild 2.7) führen N^- Elektronen

$$\Delta N^- = N^- \cdot n \cdot \sigma \cdot \Delta l \quad (11.17)$$

Stöße aus und bilden dabei ebensoviele Ionenpaare $\Delta N^- = \Delta N^+$. Dabei ist σ der von der Energie der stoßenden Elektronen und der Gasart abhängige Wirkungsquerschnitt für Ionisierung. Die Größe $n \cdot \sigma = \Delta N^- / (N^- \cdot \Delta l)$ gibt die von einem Elektron auf der Längeneinheit seines Weges in einem Gas der Teilchenanzahldichte n gebildete Zahl von Ionenpaaren an; sie wird „differentielle Ionisierung“ S genannt. Für ein Gas vom Druck $p_0 = 1 \text{ Torr} = 1,33 \text{ mbar}$ und der Temperatur $T_0 = 273 \text{ K}$ ($\vartheta = 0^\circ \text{C}$) ist nach Gl. (11.1) $n_0 = 3,54 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$; in Bild 11.24 ist die differentielle Ionisierung S_0 für diesen Gaszustand für verschiedene Gase dargestellt.

Dividiert man Gl. (11.17) durch die Zeit, so erhält man Stromstärken; der Elektronenstrom I^- erzeugt also den Ionenstrom

$$I^+ = I^- \cdot n \cdot \sigma \cdot \Delta l = I^- \cdot S \cdot \Delta l \quad (11.18)$$

mit $S = S_0 \cdot n/n_0$. Setzt man in Gl. (11.18) den Wert von n aus Gl. (11.1) ein, so ergibt sich der Zusammenhang des auf dem Kollektor C aufgefundenen Ionenstroms I^+ mit dem Gasdruck p

$$I^+ = I^- \cdot \frac{\sigma \cdot \Delta l}{kT} \cdot p = I^- \cdot \frac{S_0}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T} \Delta l \cdot p = I^- \cdot \epsilon \cdot p. \quad (11.19)$$

Die hier eingeführte sog. Vakuummeterkonstante $\epsilon = I^+ / (I^- \cdot p)$ hängt von der Geometrie des Systems ab (nur für das einfache System Bild 11.23 wäre gemäß Gl. (11.19) $\epsilon = \sigma \cdot \Delta l / kT$); sie muß daher experimentell bestimmt werden. Gl. (11.19) zeigt aber, daß ϵ von der Temperatur T abhängt, was in der Praxis zu berücksichtigen wäre, wenn die Anzeige in Druckeinheiten (statt Teilchenanzahldichte-Einheiten, Gl. (11.18)) kalibriert ist. Da jedoch die relative Meßunsicherheit bei diesen Geräten etwa $\Delta p/p \approx \pm 10\%$ beträgt, fallen Temperaturschwankungen im Bereich von $\Delta T \approx \pm 30 \text{ K}$ um die Kalibrierungstemperatur $T \approx 300 \text{ K}$ nicht ins Gewicht.

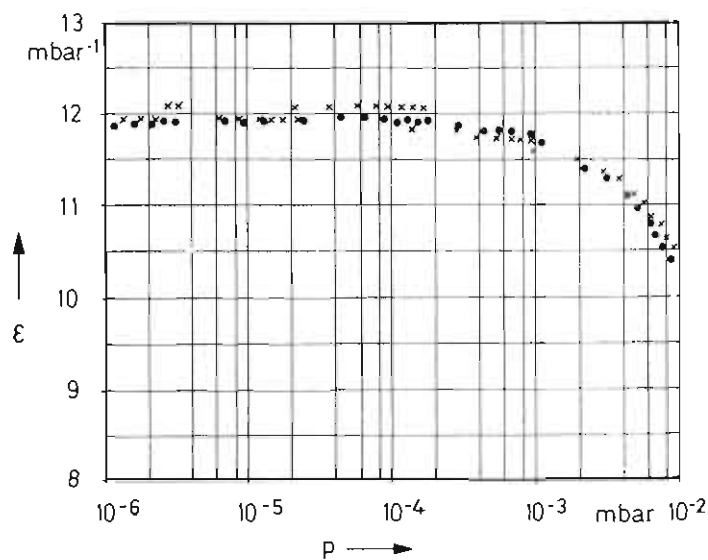


Bild 11.25

Vakuumeterkonstante ϵ eines Ionisations-Vakuummeters für Argon als Funktion des Gasdrucks p [19].

- × nach der statischen Methode gemessen (Abschnitt 11.8.3)
- nach der dynamischen Methode gemessen (Abschnitt 11.8.4)

Die Vakuumeterkonstante ϵ hat z.B. die Einheit mbar^{-1} . Sie ist von der Gasart, der Elektronenenergie (Anodenspannung) und – wie gesagt – von der Geometrie des Meßsystems abhängig. Bild 11.25 zeigt ϵ als Funktion von p im Bereich $p = 10^{-2} \dots 10^{-6}$ mbar für ein bestimmtes System.

Neben der Vakuumeterkonstante ϵ wird häufig auch die Empfindlichkeit K angegeben [47, 48], die durch die Gleichung

$$I^+ = K \cdot p \quad (11.20)$$

definiert ist. Im Falle von Glühkathoden-Ionisationsvakuummetern ist nach Gl. (11.19)

$$K = \epsilon \cdot I^- \quad (11.21)$$

Beim Betrieb von Ionisationsvakuummetern können sich insbesondere bei der Messung niedriger Drücke Störeinflüsse bemerkbar machen, die im allgemeinen eine Druckanzeige zur Folge haben, die größer als der wahre Druck ist. Gründe dafür sind: Gasabgabe von erhitzten Teilen des Meßsystems; durch Elektronenbeschuß induzierte Gas- und Ionendesorption; Reststrom am Ionenfänger, hervorgerufen durch den sog. Röntgeneffekt (vgl. Abschnitt 11.5.2.3); Dissoziation von Gasteilchen an heißen Oberflächen durch Elektronenstoß.

Es ist aber auch möglich, daß in einem Ionisationsvakuummetersystem eine Gasaußezehrung stattfindet, die zu einer Druckanzeige führen kann, die niedriger als der wahre Druck ist. Eine Abschätzung für die Gasaußezehrung erhält man, wenn man annimmt, daß jedes gemessene Ion aufgezehrt, d.h. gepumpt wird. In diesem Fall ergibt sich für die zeitbezogene „abgepumpte“ Teilchenanzahl aus Gln. (11.19) und (11.21)

$$\dot{N} = \dot{N}^+ = \frac{I^-}{e} \cdot \epsilon \cdot p = \frac{K}{e} \cdot p \quad (11.22)$$

Zusammen mit der Zustandsgleichung (2.31.6)

$$V = N \frac{kT}{p} \quad \text{und entsprechend} \quad \dot{V} = \dot{N} \frac{kT}{p} \quad (11.23)$$

ergibt sich das Saugvermögen

$$S =: \dot{V} = \frac{kT}{e} \cdot K \quad (11.24)$$

oder

$$S = 0,25 K \quad (11.25)$$

mit $[S] = \ell \cdot s^{-1}$; $[K] = A \cdot mbar^{-1}$.

Eine solche Gasaufzehrung tritt in besonderem Maße dann auf, wenn das Meßsystem eine große Empfindlichkeit K hat. Dieser Effekt wird bei Ionenzerstäuberpumpen ausgenutzt (s. Abschnitt 8), die im Prinzip aus einer großen Anzahl von parallel geschalteten Ionisationsvakuummetersystemen bestehen.

Die Gruppe der Ionisationsvakuummeter wird nach dem Prinzip der Erzeugung der Ionisierung unterteilt in

- a) Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter: die zur Ionisation des Gases notwendigen Elektronen werden von einer Glühkathode emittiert, und
- b) Kaltkathoden-Ionisationsvakuummeter (Penning-Vakuummeter): die Elektronen und Ionen werden in einer Gasentladung mit kalter Kathode erzeugt.

Der Betrieb von Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter-Systemen ist im allgemeinen aufwendiger als der Betrieb eines Penning-Vakuummeters, jedoch sind Meßgenauigkeit und Zuverlässigkeit der Druckmessung mit einem Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter größer als mit einem Penning-Vakuummeter.

Warnung!

Befindet sich in einem *nicht geerdeten* Metall-Vakuumgefäß eine Elektrode, die auf hoher Spannung ($> 100 \text{ V}$) gegen Erde liegt und ist der Druck im Gefäß größer als etwa 10^{-3} mbar , so kann bei *Erdung* des Gefäßes im Gefäß eine Entladung zünden. Die Zündung wird begünstigt durch die „Vor“-Ionisation zwischen einer Glühkathode und zugehöriger Anode (z.B. im Ionisationsvakuummeter). Wird die Erdung durch den menschlichen Körper (Berühren) hergestellt, so kann der Berührende durch den elektrischen Strom (Schlag) zu Schaden kommen. Die Gerätehersteller versuchen, solche Schäden durch entsprechenden Aufbau der Geräte so klein und so selten wie möglich zu halten. Völlig vermieden können solche Schäden nur dann werden, wenn sich der Experimentator oder Betreiber der genannten Tatsachen stets bewußt ist und seine Anlage elektrisch dementsprechend aufbaut und betreibt.

11.5.2 Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter

Der Ionenstrom I^+ ist gemäß Gl. (11.20) die dem Druck p proportionale Meßgröße. Im allgemeinen ist es üblich, den von der Kathode emittierten Elektronenstrom I^- , der sich infolge Gasbeladung und anderer Oberflächeneffekte (Austrittsarbeit) mit p ändert, durch entsprechende Regelung der Kathodenheizung mit elektronischen Mitteln auf einem konstanten, im Bereich $I^- = 10 \mu\text{A} \dots 10 \text{ mA}$ wählbaren Wert zu halten. Bei dem typischen Wert $I^- = 1 \text{ mA}$ ergibt sich mit der Vakuummeterkonstante $\epsilon = 10 \text{ mbar}^{-1}$ die Empfindlichkeit $K = 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{mbar}^{-1}$, d.h. einem Druck $p = 10^{-6} \text{ mbar}$ entspricht ein Ionenstrom $I^+ = 10^{-8} \text{ A}$.

Bild 11.26 zeigt das Blockschaltbild eines Ionisationsvakuummeters, wobei der mit H bezeichnete Block den Emissionsstrom der Kathode K regelt (der Elektronenstrom I^- kann in mehreren Stufen einstellbar sein), im Block A wird die Anodenspannung erzeugt, und im Block C wird der Ionenstrom so weit verstärkt, daß er auf einem üblichen Strommesser angezeigt werden kann. Bild 11.27 zeigt die Ansicht eines Ionisationsvakuummeter-Meßgerätes, als Beispiel für zahlreiche handelsübliche Vakuummeßgeräte dieser Art. Mit Hilfe eines Emissionsregelkreises wird der Heizstrom der direkt geheizten Kathode des Meßsystems (Meß-

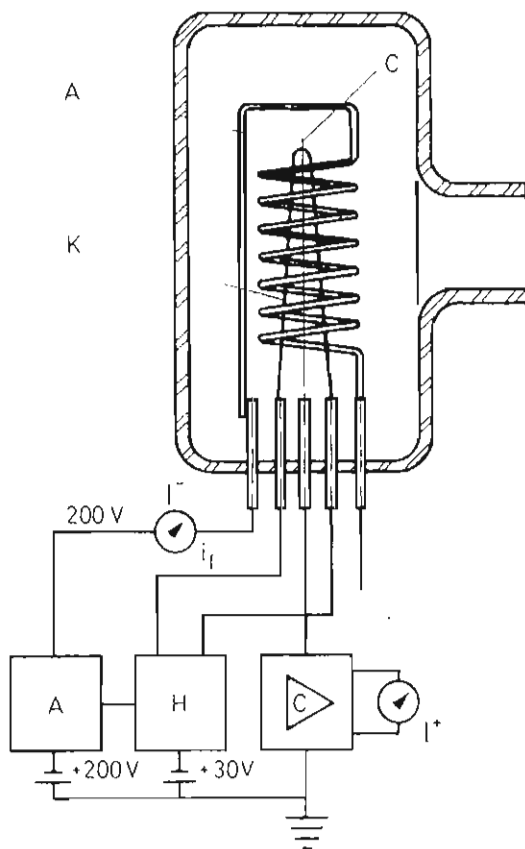


Bild 11.26

Blockschaltbild zum Betrieb eines Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeters. Elektrodensystem (K, A, C) nach Bayard-Alpert (Abschnitt 11.5.2.3).



Bild 11.27 Betriebsgerät eines Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeters mit digitaler Druckanzeige.

röhre oder Einbaumeßsystem) so geregelt, daß der emittierte Elektronenstrom auf $2 \mu\text{A}$ genau konstant gehalten wird.

Zum Vermeiden der in Abschnitt 11.5.1 genannten Störeinflüsse muß das Meßsystem entgast (ausgeheizt) werden. Das Ausheizen erfolgt durch Betätigen des entsprechenden Drucktastenschalters. Dabei wird das Meßsystem durch Elektronenbombardement erhitzt und so von Verunreinigungen (adsorbierten Schichten) gereinigt. Es gibt allerdings auch Geräte, bei denen das Ausheizen durch Erhitzen der Anode durch direkten Stromdurchgang erfolgt. Der Meßbereich des in Bild 11.27 gezeigten Gerätes beträgt $10^{-5} \dots 1 \text{ mbar}$. Der Meßwert wird digital angezeigt. Die Meßbereich-Umschaltung erfolgt automatisch. Das Gerät schaltet automatisch ab, wenn (im vorliegenden Fall) der Gasdruck 2 mbar überschreitet. Auf der Rückseite des Betriebsgerätes sind u.a. Ausgänge für Anschluß eines Schreibers, einer Fernbedienung und ein BCD-(Binary Coded Digit-)Ausgang vorhanden.

11.5.2.3 Bayard-Alpert-Vakuummeter ($p = 10^{-3} \dots 10^{-9}$ mbar)

Bei Ionisationsvakuummetern ist der kleinste meßbare Druck im allgemeinen dadurch gegeben, daß ein druckunabhängiger Reststrom I_R zum Ionenfänger fließt, der seine Ursache im sogenannten „Röntgeneffekt“ hat: Beim Auftreffen von Elektronen auf Materie entstehen Photonen („Röntgenstrahlen“), deren Anzahl proportional dem Elektronenstrom I^- ist. Diese Photonen lösen beim Auftreffen auf Oberflächen Photoelektronen aus, die die Oberfläche dann verlassen können, wenn ein entsprechendes elektrisches Feld vorhanden ist. Ein solches Feld ist in einem Ionisationsvakuummeter-System – bezogen auf den Ionenfänger – immer vorhanden, weil der Ionenfänger immer negativer als Kathode und Anode ist. Dieser den Ionenfänger verlassende druckunabhängige, dem Elektronenstrom I^- proportionale Photoelektronenstrom vergrößert den zum Ionenfänger hinfließenden positiven Ionenstrom (Gl. (11.26)) um den konstanten Wert I_R , so daß eine zu hohe Druckanzeige

$$p = \frac{I^+ + I_R}{K} \quad (11.26)$$

die Folge ist. Die dadurch hervorgerufene Begrenzung des Meßbereichs zu niedrigen Drücken hin liegt bei den in 11.5.2.1 und 11.5.2.2 beschriebenen Meßsystemen zwischen 10^{-6} mbar und 10^{-7} mbar (s. auch Bild 11.29).

Die Idee von Bayard und Alpert [2] zur Verringerung von I_R bestand darin, ein Ionisationsvakuummeter-System aufzubauen, bei dem der Ionenfänger eine besonders kleine Oberfläche hat. Ein nach diesem Prinzip aufgebautes Meßsystem zeigt Bild 11.31. Um den zentral angeordneten Ionenfänger, der aus einem sehr dünnen Draht besteht, ist konzentrisch die Anode angeordnet. Die Kathode befindet sich außerhalb der Anode. Bei derartigen Systemen ist es möglich, Restströme zu erreichen, die einem Druck von etwa 10^{-10} mbar entsprechen. Meßsysteme dieser Art können sowohl mit einer Wolfram-Kathode als auch mit einer Iridium-Kathode ausgerüstet werden.

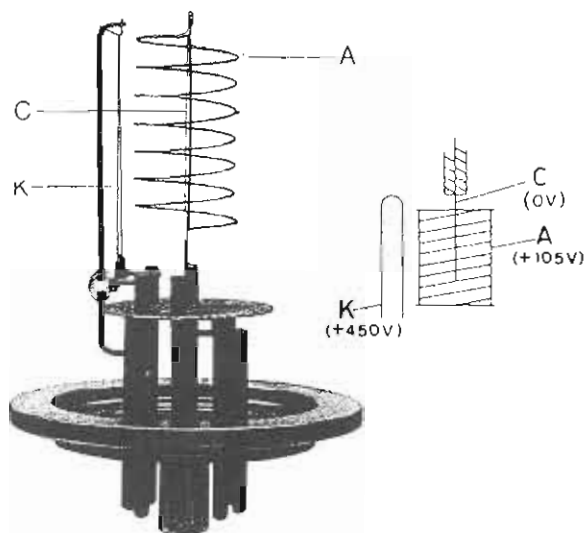


Bild 11.31 Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter. Einbau-Meßsystem nach Bayard-Alpert, daneben Schema der Elektrodenanordnung mit Elektrodenpotentialen. K Kathode, A Anode, C zentraler Ionenfänger.

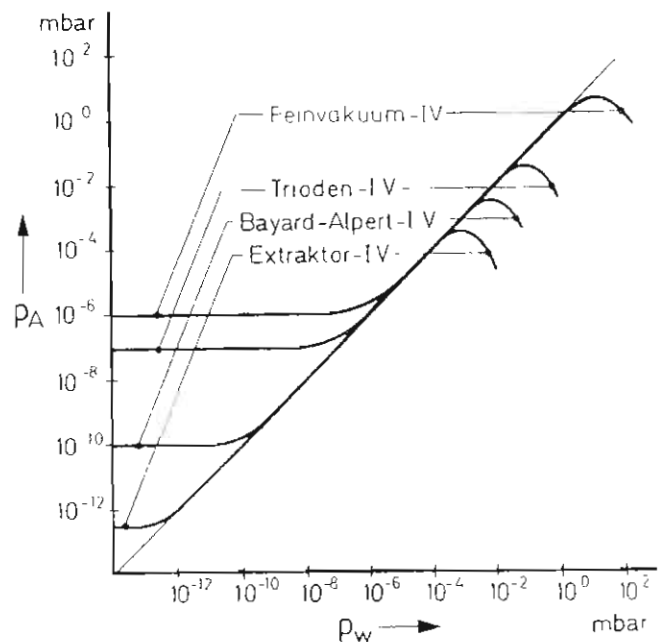


Bild 11.29 Druckanzeige p_A als Funktion des wahren Drucks p_w für verschiedene Ionisationsvakuummeter-Meßsysteme. Trioden-I.V. s. Bild 11.28, Feinvakuum-I.V. s. Bild 11.30, Bayard-Alpert I.V. s. Bild 11.31, Extraktor I.V. s. Bild 11.32.

GRUNDLAGEN DER MASSENSPEKTROMETRIE

B 1.2 Ionenquellen

B 1.2.1 Übersicht

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

Die Stoßionisation. Neutrale Atome und Moleküle werden mit Elektronen, Ionen oder Photonen beschossen, wodurch positive und negative Ionen entstehen.

Die thermische Oberflächenionisation. Es wird der Langmuir-Effekt ausgenutzt, wonach adsorbierte neutrale Atome und Moleküle von einer heißen Metalloberfläche mit großer Wahrscheinlichkeit als positive oder negative Ionen abdampfen.

Die Feldionisation. In starken inhomogenen elektrischen Feldern entstehen aus neutralen Atomen und Molekülen positive Ionen auf Grund des Tunneleffektes.

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

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

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

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

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

B 1.2.2 Ionenerzeugung

B 1.2.2.1 Elektronenstoß-Ionisation

Abb. B 12 zeigt schematisch die Ionisierungszone einer Elektronenstoßionenquelle. Aus einer z. B. aus Wolfram oder Rhenium bestehenden Kathode K werden Elektronen emittiert und durch den Stoßraum R

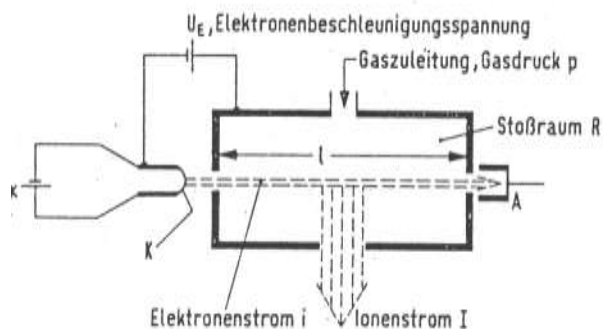


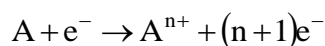
Abb. B 12:
Schematische Darstellung des Ionisierungs-
raumes einer Elektronenstoß-Ionenquelle.

hindurch auf einen Auffänger A beschleunigt. Die Energie der Elektronen hängt von der zwischen Kathode und Stoßraum angelegten Spannung ab. Die zu analysierende Probe wird unter einem Druck von weniger als 10^{-4} Torr in den Stoßraum R geleitet. Wenn i der Elektronenstrom, l die Länge des Stoßraumes und p der Gasdruck der Substanz im Stoßraum ist, so ist der entstehende Totalionenstrom I gegeben durch ⁷⁶⁾

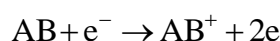
$$I = N \cdot Q \cdot p \cdot l \cdot i \quad (1)$$

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

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



bei einem Molekül AB



Außerdem kann das Molekül zerfallen.

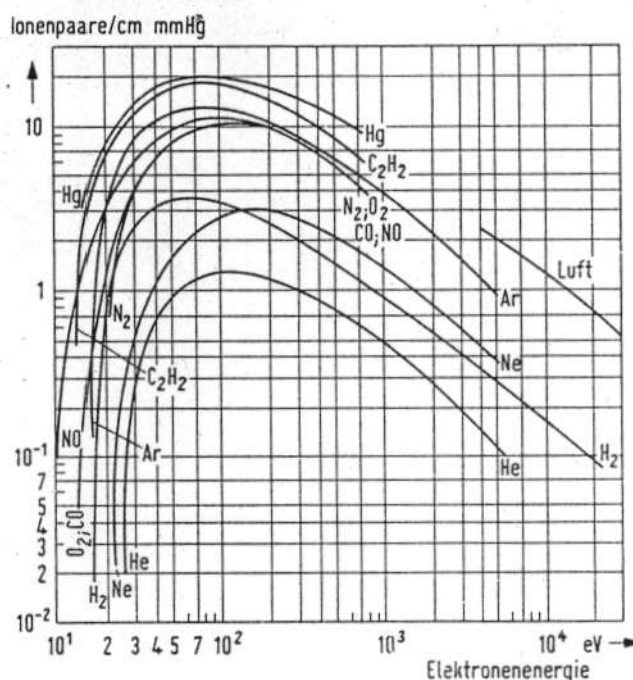
Über die Zerfallsmechanismen mehratomiger Moleküle wird im Abschnitt C 2, S. 240 berichtet (vgl. auch 54, 73, 161, 181, 196-198, 220)),

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

B 1.3.3 Dynamische Trennsysteme

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

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

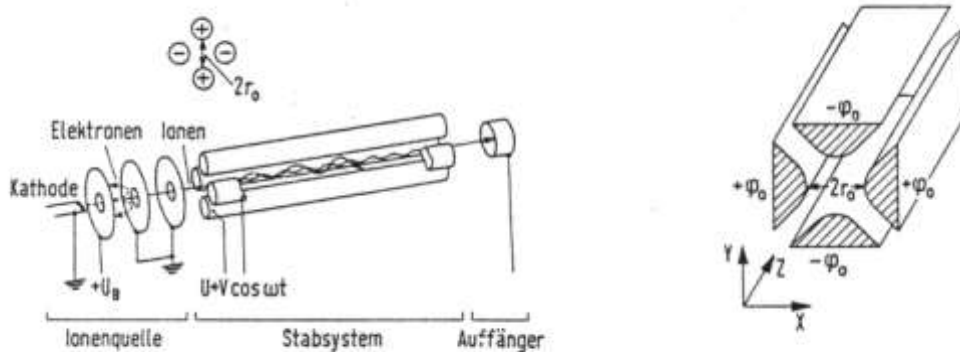


Abb. B 60: Das Massenfilter (Schema).

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

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

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

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

$$\begin{aligned} x'' + (a + 2q \cos 2\xi) \cdot x &= 0, \\ y'' - (a + 2q \cos 2\xi) \cdot y &= 0 \end{aligned}$$

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

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

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

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

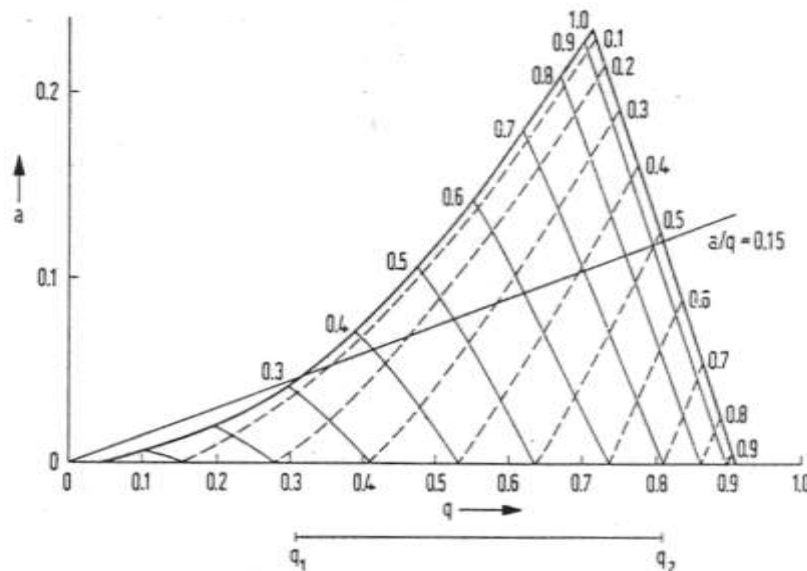


Abb. B 61: Stabilitätsdiagramm des Massenfilters.

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

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

liegen, durch das Stabsystem gelangen.

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

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

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

B 1.4 Ionennachweis

B 1.4.1 Übersicht

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

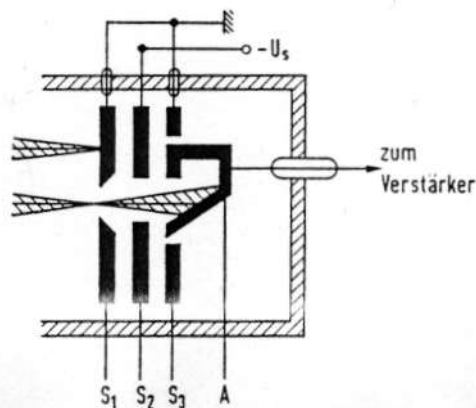
B 1.4.2 Faraday-Auffänger

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

B 1.4.2.1 Auffänger-Einrichtungen

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

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



B 3.1.7 Auflösungsvermögen

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

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

$$R = \frac{m}{\Delta m_{\min}} \quad (1)$$

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

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

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

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

$R_x = \frac{m}{\Delta m_x}$

vorgeschriebenen Prozentsatz ($x\%$) der Maximalhöhe nicht überschreitet: ($x\%$ - Anteil).

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

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

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

Für den Vergleich verschiedener Geräte scheint es zweckmäßig, das Auflösungsvermögen unabhängig von anwendungstechnischen Gesichtspunkten zu definieren. Die Breite der Linien im Spektrum (ausgedrückt in Masseneinheiten) als die eigentlich maßgebende Größe für die Charakterisierung des Trennvermögens bietet sich dazu an. Das Auflösungsvermögen nach der %-Linienbreite-Definition bei

der Masse m ist demnach durch die Linienbreite Δm_z , gegeben, wenn sie in einer Höhe von z % der Signalhöhe gemessen wird. $R_z = \frac{m}{\Delta m_z}$ (z % – Linienbreite)

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

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

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

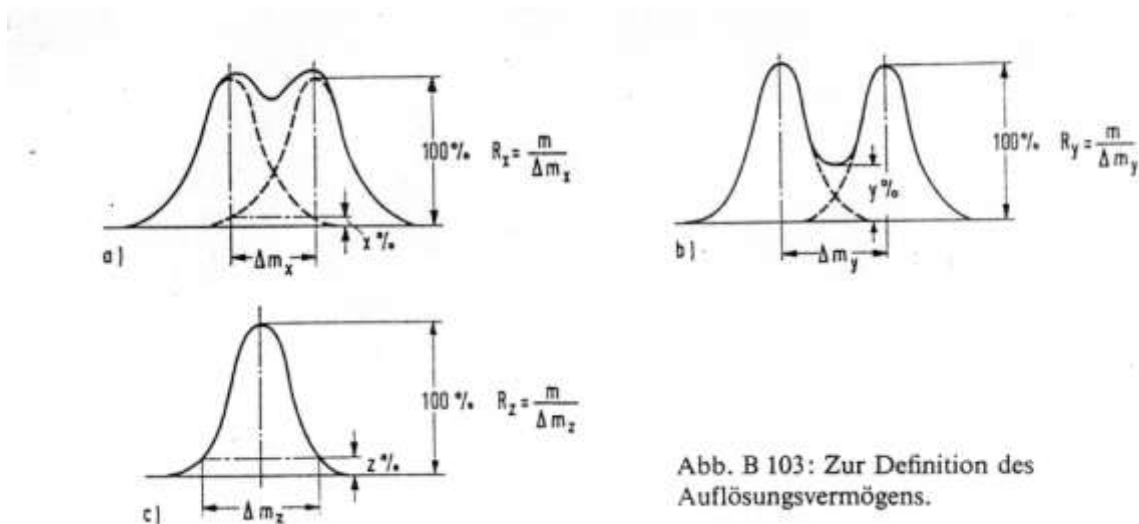


Abb. B 103: Zur Definition des Auflösungsvermögens.

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

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

Der Mittenabstand D der Spitzen auf dem Registrierstreifen ist bei konstantem Massendurchlauf und gleichmäßigem Papiervorschub dem Abstand d der Ionenbündel proportional, ebenso ist die auf dem Registrierstreifen erscheinende Spitzenbreite B proportional der Summe von Austrittsspaltbreite S_A und Bündelbreite b . Das Verhältnis D/B , das den Spitzenabstand in Einheiten der Spitzenbreite mißt, ist deshalb gleich dem Verhältnis $\frac{d}{b + s_A}$. Diese Beziehung bleibt auch erhalten, wenn man die Spitzenbreite B_x nicht am Spitzenfuß, sondern bei x % seiner Gesamthöhe mißt (Abb. B 104 c).

$$\frac{D}{B_x} = \frac{d}{b_x + s_A} \quad (2)$$

b_x ist die entsprechende Bündelbreite.

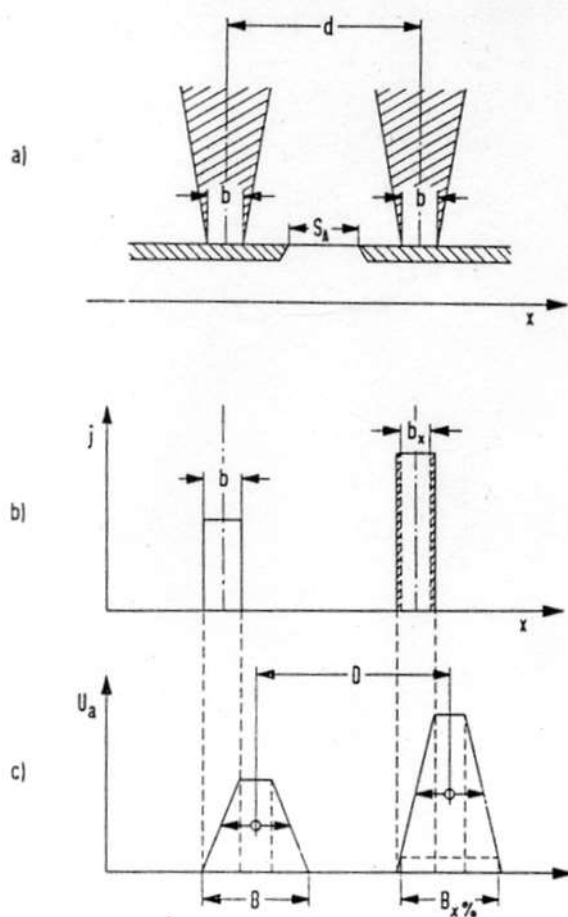


Abb. B 104: Bündelbreite und Spitzenbreite.

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

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

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

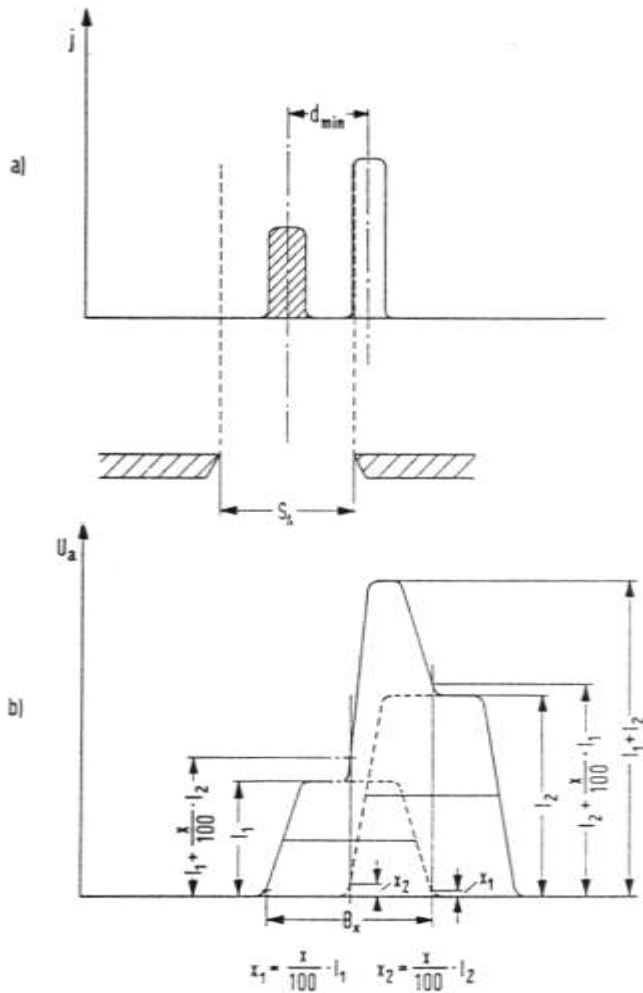


Abb. B 105: Die %-Anteil-Definition des Auflösungsvermögens.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

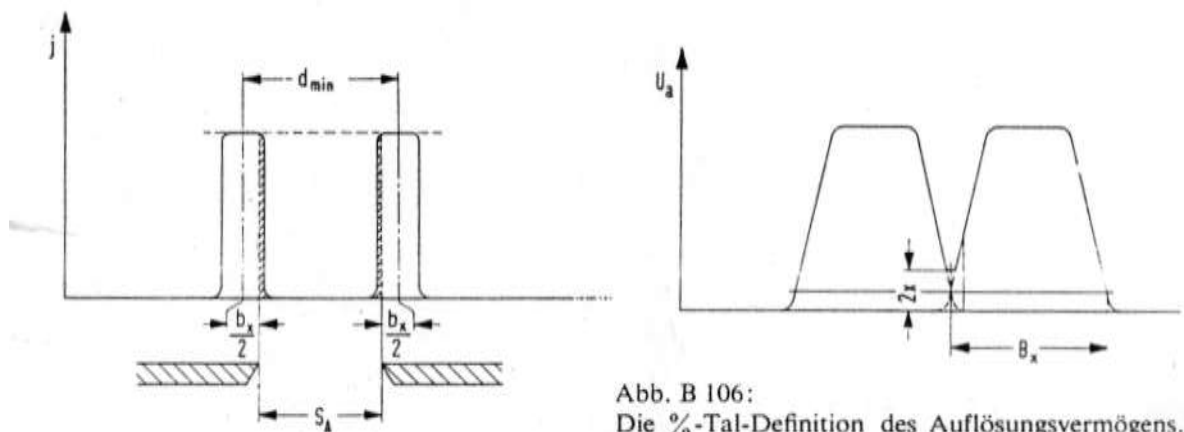


Abb. B 106:
Die %-Tal-Definition des Auflösungsvermögens.

Qualitative Analyse gasförmiger und leicht verdampfbarer Verbindungen

H. Kienitz

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

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

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

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

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

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

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

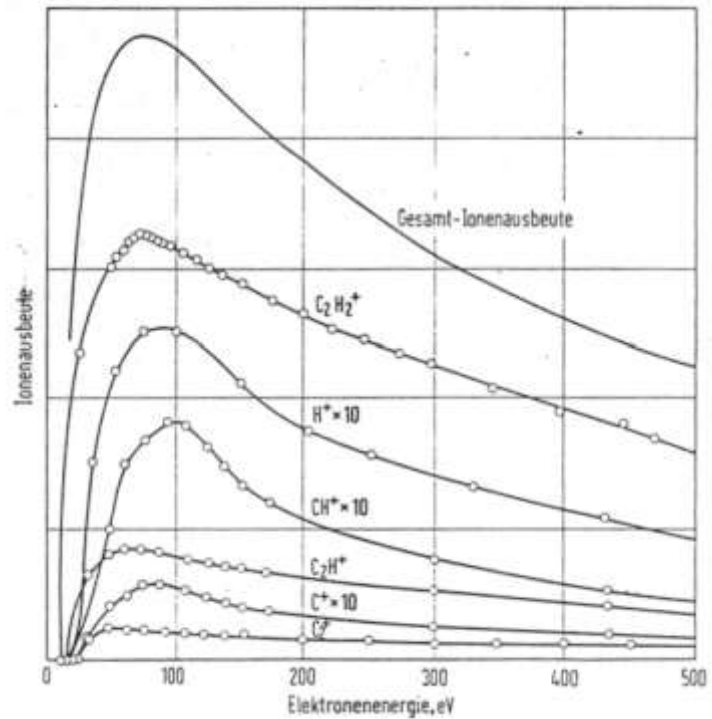
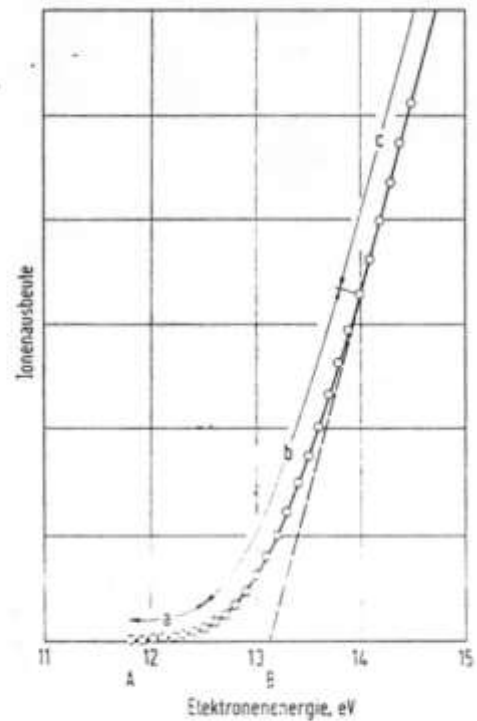


Abb. C 4:
Ionenausbeute als Funktion der Elektronenenergie
im Bereich des Auftretspotentials für Argon
a exponentieller, c linearer Bereich, b Zwischen-
bereich. A Auftrittspotential, B Extrapolation des
linearen Bereiches.

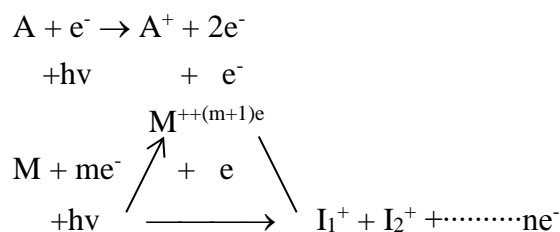


Die Ionenausbeute als Funktion der Elektronenenergie steigt für die meisten Substanzen zwischen dem Auftrittspotential und etwa 30 Elektronen-Volt steil an, um dann in ein verhältnismäßig flaches Maximum zwischen 40 und 90 eV überzugehen und anschließend bei Elektronenenergien über 100 eV wieder langsam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

The figure displays five mass spectra of 1,2-dichloroethane ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), each showing a different ionization method. The x-axis for all spectra represents the mass-to-charge ratio (m/z).

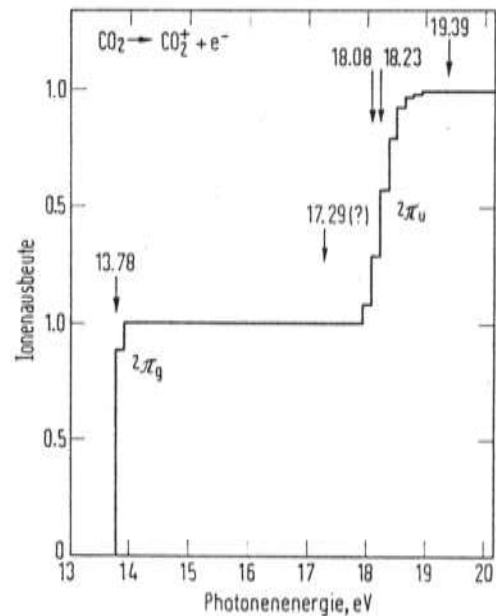
- Elektronenstoß 70V:** Shows a base peak at m/z 31. Other significant peaks are at m/z 45, 59, and 74.
- Elektronenstoß 12V:** Shows a base peak at m/z 74. Other significant peaks are at m/z 31, 41, and 59.
- Elektronenstoß 10V:** Shows a base peak at m/z 74. Other significant peaks are at m/z 59.
- Feldemission:** Shows a base peak at m/z 74. Other significant peaks are at m/z 29 and 44.
- Photoionisation:** Shows a base peak at m/z 74. Other significant peaks are at m/z 59.

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

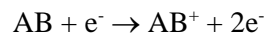


^{e)} Das Feldemissionsspektrum kann gegenüber dem Elektronenstoßspektrum dann von Vorteil sein, wenn bei diesem bei Zwei- oder Mehrkomponentengemischen Bruchstücke aufeinanderliegen und im Feldemissionsspektrum nur die Molekülpitzen auftreten. Beispiel: N_2^+ und $C_2H_4^+$ (beide Massenzahl 28) bzw. N_2^+ und $C_2H_6^+$ (Massenzahl 28 und 30).

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

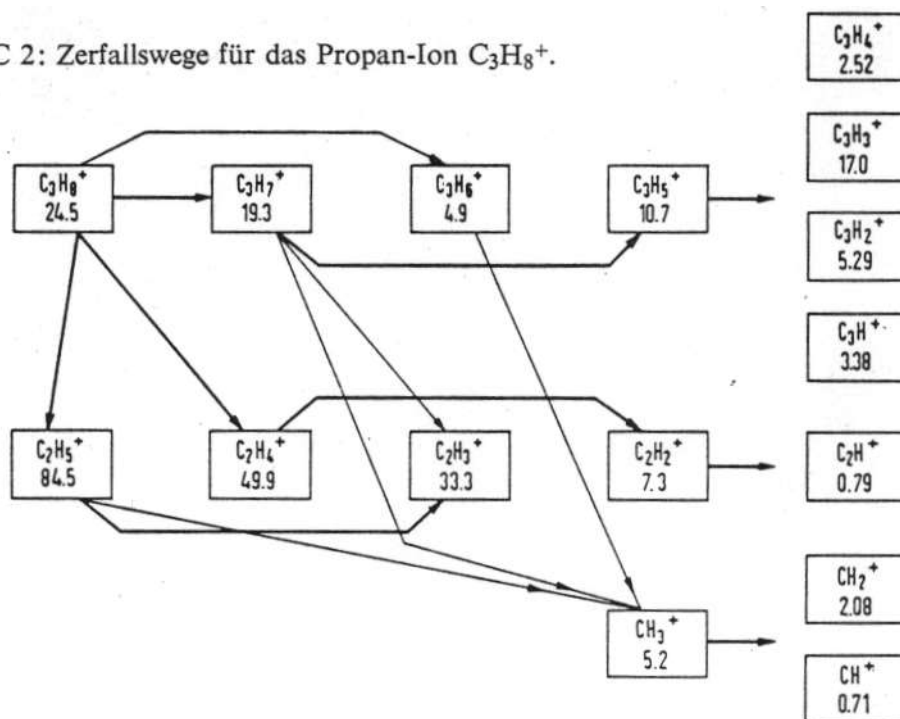


Bei zweiatomigen Molekülen AB, bei denen sich bei der Ionisation das Molekülion AB^+ und bei genügender Stoßenergie durch Dissoziation die beiden Atomionen A^+ und B^+ nach dem Schema

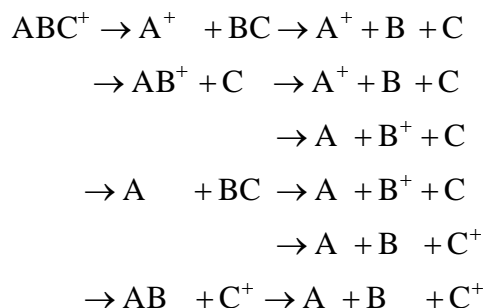


bilden können, lassen sich die Anteile der einzelnen Ionen AB^+ , A^+ und B^+ mit Hilfe statistischer Überlegungen berechnen. Bei dreiatomigen Molekülen hingegen ist der Zerfallsmechanismus bereits recht kompliziert, so daß die Ansätze der statistischen Theorie meist versagen. Dies ist besonders der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

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



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



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



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



Ionen entstehen, die schwerer als das Molekülion sind.

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

3.1.4 Der Ionisierungsvorgang beim Elektronenstoß

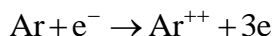
Die folgende Behandlung der Physik der Elektronenstoß-Ionisierung soll nicht nur ein qualitatives Verständnis der Zusammenhänge zwischen Ionisierungsprozeß und Massenspektrum vermitteln, sondern auch auf die Diskussion sehr wichtiger, in den Kap. 10 bis 12 behandelter Anwendungsgebiete der Massenspektrometrie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

3.1.4.1 Elektronenstoß-Ionisierung von Atomen

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

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

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



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

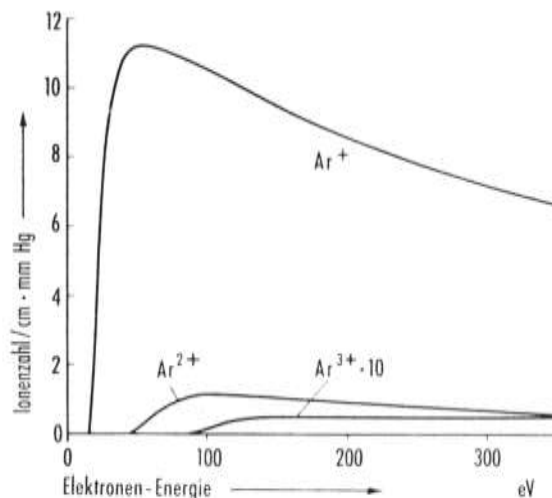
Obleich ein stoßendes Elektron für die Bildung eines Argonions nur die Ionisierungsenergie von 15,77 eV aufbringen muß und somit bei der üblichen Elektronenenergie von 50 bis 100 eV ein beträchtlicher Energieüberschuß vorhanden ist, behält das Ion bei seiner Bildung praktisch die thermische Energie des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

1.1.4.2 Ionisierung einfacher Moleküle

3.1.4.2.1 Positive Ionen

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

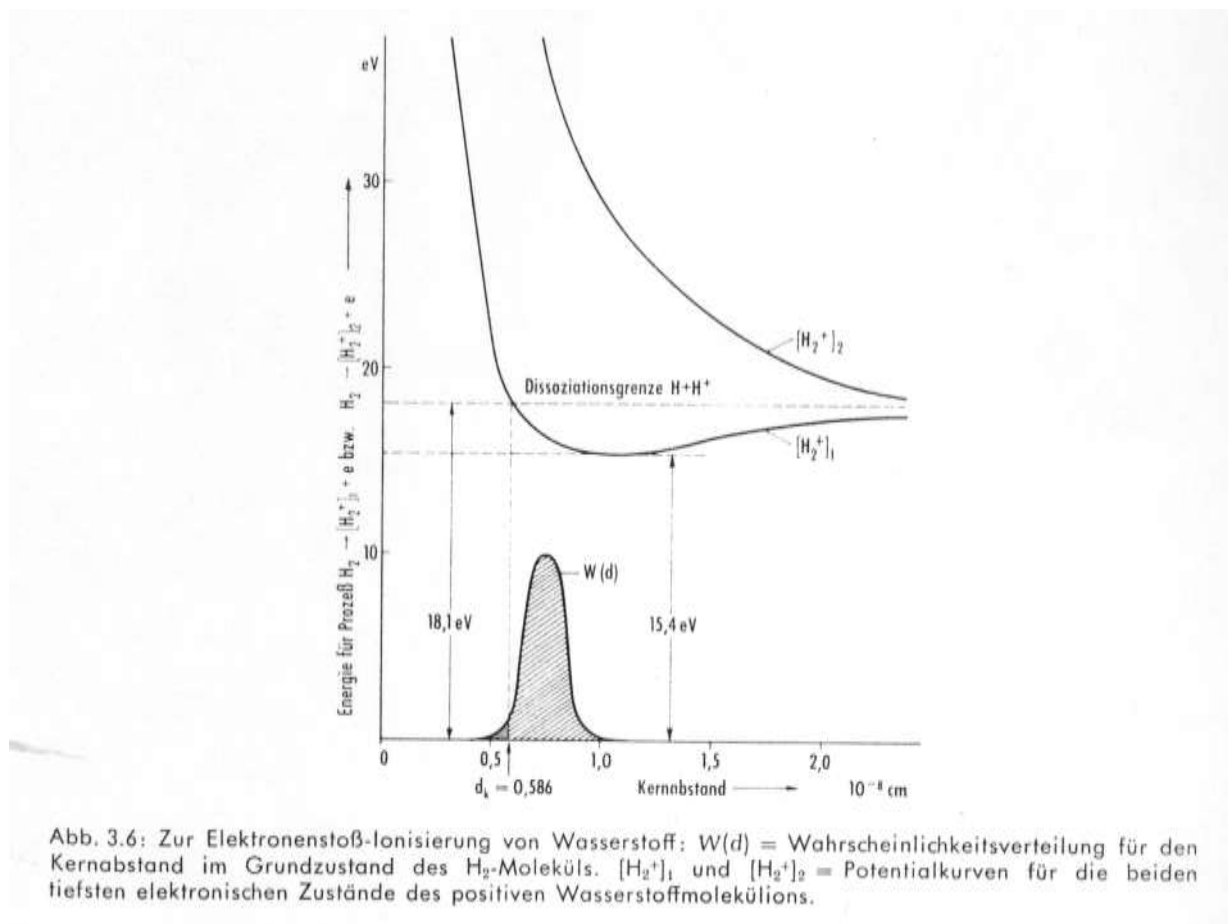
Aus diesen beiden Gründen ist der Kernabstand d bei einem individuellen Elektronenstoßprozeß als Konstante zu betrachten. In Anspielung auf bildliche Darstellungen wie in Abb. 3.6 sagt man: es sind nur »vertikale Übergänge« in den Ionenzustand möglich (Franck-Condon-Prinzip).

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

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

Emission eines Lichtquanten von einem solchen angeregten Schwingungszustand in den stabilen Schwingungsgrundzustand übergeht. Dieser Grundzustand ist charakterisiert durch das 15,4-eV-Niveau in Abb. 3.6 und durch eine relativ kleine Schwingungsweite, welche ungefähr der Weite der Glockenkurve $W(d)$ in der Abbildung entspricht.

Anders ist es, wenn der Kernabstand des Moleküls im Moment des Elektronenstoßes kleiner ist als der



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

Aufgrund dieser Vorstellungen ist verständlich, weshalb im Massenspektrum von H_2 das Moleküliion H_2^+ mit wesentlich größerer Intensität vorkommt als das Atomion H^+ : Man erkennt aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(d)$ der Kernabstände in Abb. 3.6, daß immer nur bei einem sehr kleinen Teil aller H_2 -Moleküle $d < d_k$ ist. Die Bedingung $d < d_k$ ist (bei genügender Elektronenenergie) notwendig und hinreichend dafür, daß eine Dissoziation eintritt. Tatsächlich ist das Verhältnis $H^+/H_2^+ \approx 0,013$ im Massenspektrum von H^2 (bei einer Elektronenenergie von etwa 30eV) im wesentlichen durch das Verhältnis der

beiden schraffierten Flächen links und rechts von $d = d_k$ unter der Kurve $W(d)$ gegeben [6] (s. auch Abschn. 7.4.4).

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

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

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

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

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

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

9. Quantitative Analysen

Die Möglichkeit der quantitativen Analyse von organischen und anorganischen Substanzen mit dem Massenspektrometer ergibt sich aus folgenden Tatsachen: Die registrierten Ionenströme stehen in einem eindeutigen, meistens linearen Zusammenhang mit der Konzentration der betreffenden Substanz in einem Gemisch. Die Ionenströme eines Substanzgemisches beeinflussen sich nicht gegenseitig, d. h. die Massenspektren überlagern sich additiv (Abb. 9.1). Jede einzelne Substanz in einem Gemisch oder zumindest jede Gruppe chemisch ähnlicher Substanzen hat ein charakteristisches Massenspektrum, durch welches sie sich von anderen Komponenten bzw. Gruppen im Gemisch unterscheidet.

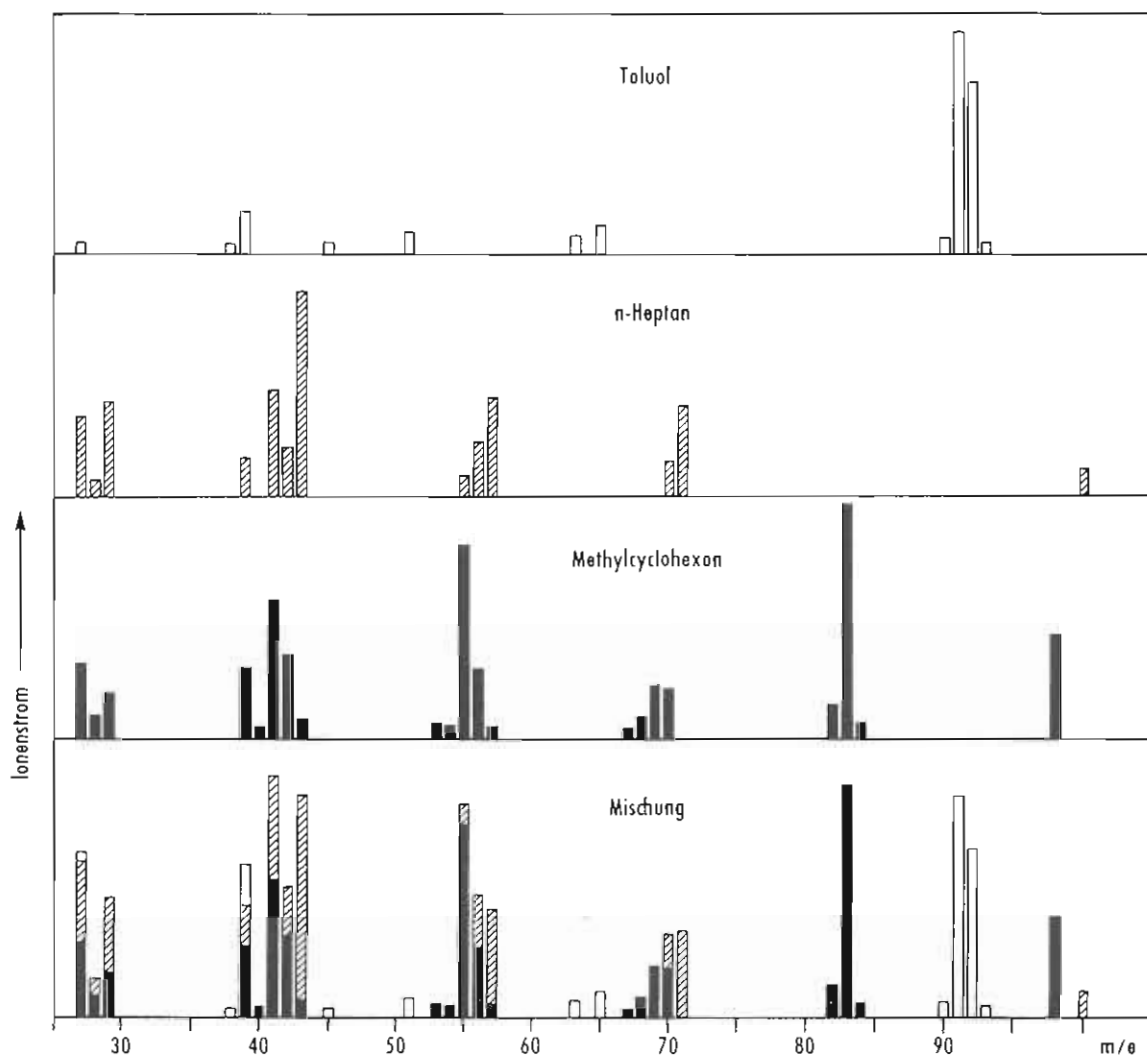


Abb. 9.1: Überlagerung der Massenspektren von Toluol, n-Heptan und Methylcyclohexan im Massenspektrum einer Mischung. Eingetragen sind nur Bruchstückionen mit einer rel. Häufigkeit von mehr als 5%.

9.1 Technische Kohlenwasserstoffgemische

9.1.1 Gasförmige Gemische

Die älteste Anwendung des Massenspektrometers auf chemisch-analytischem Gebiet ist die quantitative Analyse technischer Gemische von leichten Kohlenwasserstoffen, die zuerst 1940 von Hoover und Washburn durchgeführt wurde [1]. Seit dieser Zeit wurde eine große Zahl kommerzieller Massenspektrometer nach Art der in den Abb. 2.20 und 6.1 wiedergegebenen Geräte auf diesem Analysegebiet eingesetzt.

Die Durchführung einer Gemischanalyse verläuft wie folgt: Zunächst werden die Massenspektren der einzelnen Komponenten des Gemisches nacheinander aufgenommen, wobei sich die einzelnen Gase unter einem genau bekannten Druck im Vorratsbehälter des Einlaßsystems befinden müssen. Aus dieser Eichmessung erhält man für jede einzelne Komponente n eine Reihe von Zahlenwerten s_{mn} , welche die Peakhöhen bei den Massenzahlen m im Spektrum dieser Komponente n darstellen (s. Tab. 3.1); sie sind auf einen beliebigen, für alle Komponenten jedoch gleichen Druck im Vorratsbehälter bezogen. Bei derartigen Gemischanalysen werden γ -Elektronenstoß-Ionenquellen sowie Einlaßsysteme mit molekularem Gaseinström verwendet. Die Ionenströme sind daher nach Gl. (3.3) und (4.3) den jeweiligen Partialdrucken proportional. Bei der Aufnahme des Gemischspektrums ist somit die von der Komponente 1 mit dem Partialdruck x_1 herrührende, zur Masse m im Bruchstückspektrum gehörende Peakhöhe durch $s_{m1}x_1$ gegeben (x_1 ausgedrückt in Bruchteilen bzw. Vielfachen des Referenzdrucks). Für den Fall, daß bei der Masse m auch ein Bruchstückpeak der Komponente 2 vorhanden ist, überlagert sich dem Peak $s_{m1}x_1$ additiv ein zweiter Peak mit der Höhe $s_{m2}x_2$ usw. (s. Abb. 9.1). Allgemein erhält man also für die resultierenden Peakhöhen h_m bei den Massen m folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} s_{11}x_1 + s_{12}x_2 + \dots + s_{1n}x_n &= h_1 \\ s_{21}x_1 + s_{22}x_2 + \dots + s_{2n}x_n &= h_2 \\ &\vdots \\ s_{m1}x_1 + s_{m2}x_2 + \dots + s_{mn}x_n &= h_m. \end{aligned} \quad (9.1)$$

Wegen der starken Bruchstückbildung bei der Elektronenstoß-Ionisierung vielatomiger Moleküle (s. Abschn. 3.1.4.3 und 10.2.1) sind i. a. wesentlich mehr meßbare Peakhöhen h_m als Komponenten n vorhanden. Da zur Auflösung des Gleichungssystems 9.1 nach den unbekannten Partialdrucken x_n jedoch nur n Gleichungen benötigt werden, zieht man zur Berechnung der x_n nur die höchsten Massenpeaks h_m heran und wählt unter diesen wiederum möglichst solche aus, deren Höhe im wesentlichen durch eine einzige Komponente bestimmt ist, d. h. bei denen die Beiträge der übrigen Komponenten zur Peakhöhe möglichst klein sind. Die Auflösung des Gleichungssystems 9.1 und die Berechnung der x_n kann nach verschiedenen algebraischen Methoden erfolgen (Residuenmethode, Matrizenmethode [2–4]). Die Verhältnisse der berechneten Partialdrucke x_n sind gleich den gesuchten Verhältnissen der Molprozent der Komponenten im Gemisch.

In den analytischen Laboratorien der Petroleum- und anderer Industrierwerke, in denen routinemäßig pro Tag zahlreiche Analysen vielkomponentiger Kohlenwasserstoffe durchgeführt werden (n und damit m in der Größenordnung 20^* und mehr),

ergibt sich ein erheblicher Aufwand bei der Ablesung der Peakhöhen auf dem Registrierstreifen und besonders bei der Berechnung der Partialdrucke x_n aus Gleichungssystem 9.1, der den Einsatz von Tasten- bzw. Analog-Rechenmaschinen erforderlich macht. Durch automatisches Umsetzen der Massenspektren in Digitalform, durch Anwendung der Lochkartenmethode und Benutzung elektronischer Rechenautomaten kann die Auswertzeit auf wenige Minuten herabgesetzt werden [2, 5–7].

Die Genauigkeit, mit der Gemischanalysen durchgeführt werden können, liegt im Mittel bei 0,3% [4, 6, 8]. Sie ist wesentlich durch die Stabilität des Massenspektrometers, d. h. durch die zeitliche Konstanz der Bruchstückverteilung im Spektrum sowie der Absolutempfindlichkeit (Ionenstrom eines bestimmten Peaks/Referenzdruck) bestimmt [9]. In der Tab. 9.1 sind die Standardabweichungen des Ergebnisses einer innerhalb von 1½ Jahren insgesamt 42mal durchgeführten massenspektrometrischen Analyse ein und desselben Gemisches eingetragen.

Tab. 9.1: Mittelwerte von 42 massenspektrometrischen Analysen derselben Gasprobe (nach Kotwijk [6]).
 Σ = Summe der Isomeren

Komponente	Analysenwert Vol. %	Standardfehler Vol. %	Standardabweichung %
Wasserstoff	15,46	0,48	3,11
Stickstoff	15,02	0,57	3,79
Methan	15,80	0,43	2,72
Ethylen	4,21	0,26	6,18
Ethan	4,11	0,15	3,65
Propylen	16,92	0,27	1,60
Propan	3,17	0,12	3,79
Σ Butylene	16,65	0,52	3,12
iso-Butan	2,72	0,17	6,25
n-Butan	1,02	0,15	14,7
Σ Pentene	0,50	0,03	6,0
iso-Pentan	2,39	0,14	5,85
n-Pentan	1,92	0,11	5,73
Σ Hexene	0,13	0,04	30,8
Σ Hexane	0,04	0,02	50,0
Sauerstoff	0,03	0,05	167
Argon	0,06	0,07	117
Kohlendioxyd	0,01	0,05	500

10. Qualitative Analysen

Das Molekulargewicht einer Reinsubstanz wird im Massenspektrum durch die Massenzahl des Molekülpeaks angezeigt. Weitere Möglichkeiten für die Identifizierung einer unbekannten Substanz resultieren aus der Tatsache, daß die Verteilung der Bruchstückionen im Massenspektrum in den meisten Fällen für das betreffende Molekül spezifisch ist und Rückschlüsse auf den Molekülaufbau zuläßt.

10.1 Gasförmige und leicht verdampfbare anorganische Verbindungen

Wegen ihrer universellen Verwendbarkeit, hohen Empfindlichkeit und Stabilität werden für qualitative ebenso wie für die im vorigen Kap. 9 besprochenen quantitativen Analysen, mit Ausnahme der Elementaranalyse von Feststoffen, vorzugsweise Elektronenstoß-Ionenquellen eingesetzt. Wie im Abschn. 3.1.4 näher ausgeführt wurde, entstehen bei dieser Art der Ionenerzeugung nicht nur die Molekülionen, sondern auch Bruchstückionen. Für einfache anorganische Moleküle ist diese Bruchstückbildung gut überschaubar (Abb. 10.1). Die Massenspektren dieser Verbindungen sind einfach zu deuten und für die betreffenden Moleküle spezifisch, so daß eine qualitative Analyse i. a. keine Schwierigkeiten macht.

Eine verbreitete Anwendung hat das Massenspektrometer bei der Identifizierung von Produkten spezieller chemischer Reaktionen gefunden, und zwar sowohl von

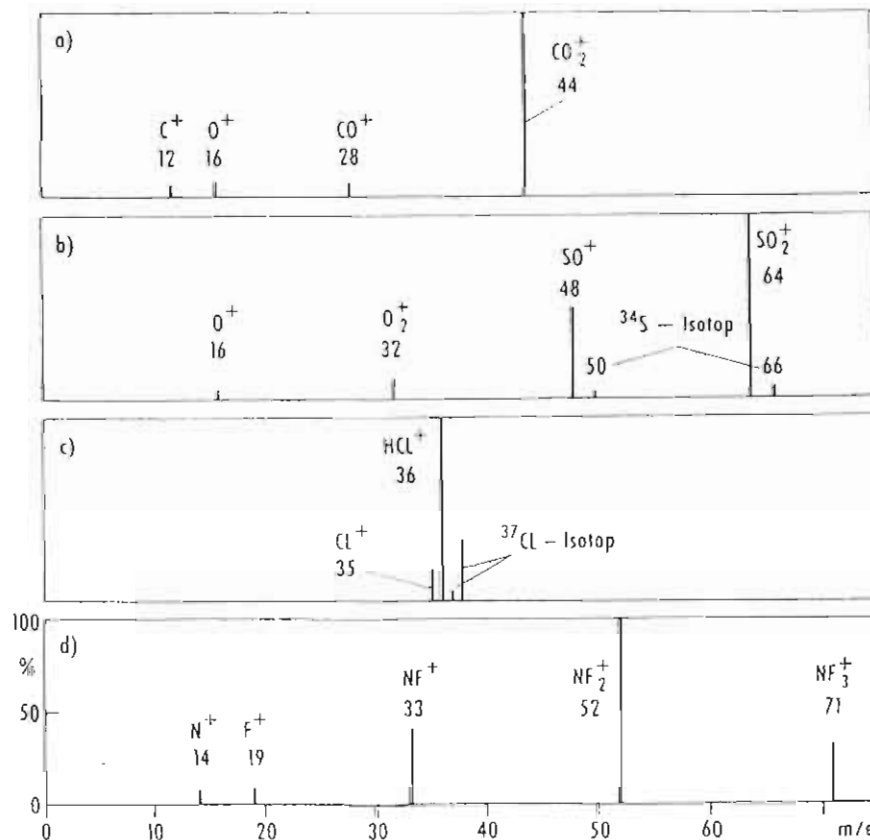


Abb. 10.1: Massenspektren von CO_2 , SO_2 , HCl und NF_3 . (Die Spektren der Abb. 10.1–10.24 beziehen sich auf 70 eV Elektronenenergie).

Reaktionen zwischen anorganischen als auch organischen Verbindungen. Auf dieses wichtige Gebiet wird in Kap. 11 noch näher eingegangen werden.

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Analyse von Restgasen in Vakuumsystemen (s. Abschn. 9.4.1) sowie die qualitative, meistens auch quantitative Analyse von Gasen wie H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , SO_2 u. a., die bei der Heißextraktion bzw. technischen Vakuumschmelzung von Metallen und anderen Stoffen frei werden [1]. Beim Erhitzen von wasserstoff- und siliziumhaltigem Magnesium werden z. B. Silan SiH_4 und die flüchtigen, instabilen Silizium-Subhydride SiH , SiH_2 und SiH_3 vom Metall abgegeben, wie eine mit dem Massenspektrometer durchgeführte qualitative Analyse ergab [2].

Im Rahmen von Spurenanalysen (s. Abschn. 9.3) tritt ebenfalls häufig das Problem der Identifizierung gasförmiger anorganischer Verbindungen auf. Ein Beispiel ist die Analyse kleinster Gasbläschen in Gläsern, die, wie massenspektrometrisch festgestellt wurde, SO_2 , CO_2 , N_2 , Ar und O_2 enthalten [3].

10.2 Organische Verbindungen

Neben der Ultraviolett-, Infrarot- und Kernresonanzspektrometrie und in Ergänzung zu diesen physikalischen Analysenmethoden hat sich die Massenspektrometrie als sehr allgemein einsetzbares Hilfsmittel bei der qualitativen Analyse organischer Verbindungen erwiesen. Ein besonderer Vorteil der massenspektrometrischen Analysenmethode ist, daß nur äußerst geringe Probenmengen benötigt werden (0,01 bis 1 mg); es handelt sich also um eine ausgesprochene Mikromethode. Weiterhin ist vorteilhaft, daß die Ionenausbeute bei der Elektronenstoß-Ionisierung für alle Substanzen in der gleichen Größenordnung liegt. Grundsätzlich können alle Substanzen analysiert werden, deren Dampfdruck auf einen Wert von mindestens etwa 10^{-6} Torr (Direkteinlaß und Ofenverdampfung, s. Abschn. 4.2.2 und 4.2.3) bzw. 10^{-2} Torr (Einlaß über Vorratsbehälter, s. Abschn. 4.2.1) gebracht werden kann und die sich bei der dafür notwendigen Temperaturerhöhung auf Werte zwischen i. a. 70 und 350 °C nicht zersetzen. Eine sehr große Anzahl auch hochmolekularer und im herkömmlichen Sinne nicht flüchtiger Verbindungen erreichen den Mindestdampfdruck von 10^{-6} Torr bei relativ niedrigen Temperaturen ohne thermische Zersetzung und sind daher der Analyse mit dem Massenspektrometer zugänglich.

Im Massenspektrum sind eine ganze Reihe von spezifischen Informationen, z. B. über das Molekulargewicht, das Vorhandensein von Heteroatomen, die Lage und Länge von Seitenketten, die Stellung von Substituenten u. a. enthalten, die zur Identifizierung unbekannter Substanzen und auch zur Strukturklärung herangezogen werden können. Es ist jedoch oft nicht einfach, diese Informationen aus dem Massenspektrum herauszulesen, d. h. das Massenspektrum richtig zu interpretieren. Der Grund dafür ist, daß die Bruchstückionen durch einen physikalisch im einzelnen sehr komplizierten Ionisations- und Zerfallsprozeß gebildet werden, dessen exakte theoretische Deutung auf große Schwierigkeiten stößt. Die statistische Theorie der Massenspektren (s. Abschn. 3.1.4.3 und 12.1.6) nimmt an, daß die durch das Elektron auf das Molekül übertragene Energie durch strahlungslose Energieübergänge zwischen den Elektronenzuständen und den zahlreichen Energiestufen der Molekülschwingung und -rotation zunächst über das Molekülion verteilt wird und das angeregte Molekülion dann auf verschiedenen Wegen in kleinere Bruchstücke

zerfällt. In Abschn. 3.1.4.3 wurde bereits darauf hingewiesen, daß mit Hilfe dieser Theorie für einfachere Moleküle (z. B. Propan C_3H_8) die Häufigkeitsverteilung der Bruchstückionen näherungsweise berechnet werden kann. Die Ergebnisse der im einzelnen sehr komplizierten Rechnungen stimmen befriedigend mit den Erfahrungen überein. Mit steigender Atomzahl im Molekül wird es jedoch immer schwieriger, geeignete Näherungsverfahren für die Berechnung der Spektren zu finden. Eine auch nur semiquantitative Berechnung der Massenspektren sehr kompliziert aufgebauter vielatomiger Moleküle mit Hilfe der statistischen Theorie konnte daher noch nicht durchgeführt werden. Dennoch ist man beim Auffinden von Korrelationen zwischen Massenspektrum und Molekülstruktur nicht auf rein empirische Verfahren angewiesen. Vielmehr hat sich gezeigt, daß viele bei der Bruchstückbildung beobachtete Gesetzmäßigkeiten durch eine vereinfachende, integrale Betrachtungsweise des Ionisierungsvorganges qualitativ verständlich gemacht werden können. Hierbei werden nicht, wie bei der komplizierten statistischen Theorie, die zahlreichen möglichen Energiezustände des Moleküls in Rechnung gesetzt, sondern es werden im wesentlichen nur die Elektronenverteilung und der Energieinhalt der Molekül- und Bruchstückionen berücksichtigt. Diese auf Vorstellungen der Elektronentheorie der chemischen Bindung zurückgreifende Betrachtungsweise, auf die wir in den folgenden Abschn. 10.2.1 und 10.2.2 ausführlicher eingehen werden, hat das Verständnis der Beziehungen zwischen Massenspektrum und Molekülstruktur wesentlich vertieft und in vielen Fällen eine qualitative Deutung der Massenspektren ermöglicht (Zusammenfassungen: [4, 5, 34]). In zahlreichen von *Beynon, Biemann, Djerassi, McLafferty, Meyerson, Ryhage, Stenhagen* u. a. durchgeführten Untersuchungen der Massenspektren der verschiedensten Verbindungen wurden die Beziehungen zwischen Massenspektrum und Molekülstruktur im Rahmen dieser Betrachtungsweise eingehend studiert und auch die Möglichkeiten der qualitativ-analytischen Anwendung des Massenspektrometers praktisch erprobt.

Bei der Interpretation der Massenspektren erfordert die richtige Deutung der zahlreichen Umlagerungen (s. Abschn. 3.1.4.3.3) besondere Aufmerksamkeit. Diese schon sehr frühzeitig entdeckten Umlagerungen, d. h. Veränderungen der Molekülstruktur beim Ionisierungsvorgang, haben zunächst (bis etwa 1955) die Massenspektrometrie als nicht geeignet erscheinen lassen, Aussagen über den Molekülaufbau zu liefern. Die Aufnahme und Sichtung der Spektren einer sehr großen Zahl von Verbindungen hat jedoch ergeben, daß eine ganze Reihe von Umlagerungen durchaus typisch sind und bei ähnlich gebauten Molekülen immer wiederkehren, so daß eine Klassifizierung der Umlagerungen möglich ist. Dies ändert aber nichts an der Tatsache, daß die richtige Deutung der Umlagerungen immer noch eine der Hauptschwierigkeiten bei den Bemühungen um Auffindung von Korrelationen zwischen Massenspektrum und Molekülstruktur darstellt.

10.2.1 Massenspektrum und Molekülstruktur

Maßgebend für die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines bestimmten Bruchstückions und damit für seine relative Häufigkeit im Massenspektrum ist die *Gesamtenergie*, die zur Erzeugung des betreffenden Ions verbraucht wird [5]. Diese Gesamtenergie ergibt sich aus der Differenz derjenigen Energie, die aufgewendet werden muß, um eine bestimmte Bindung zu sprengen, und derjenigen Energie, die erhalten wird durch

Stabilisierung der Ladung im Bruchstückion sowie durch eventuelle Bildung eines stabilen neutralen Bruchstückes. Je kleiner der Gesamtenergiebedarf für die Bildung eines bestimmten Bruchstückions ist, um so häufiger tritt das betreffende Ion auf. Bei der Ionenerzeugung kann es weiterhin zu *Umlagerungen* der Atome kommen. Diese Umlagerungen finden immer dann statt, wenn durch sie die Bildung stabiler Bruchstücke ermöglicht wird,

An Hand der Spektren einer Reihe bekannter Verbindungen werden diese Zusammenhänge im folgenden näher erläutert.

10.2.1.1 Aliphatische Kohlenwasserstoffe

In einem Kohlenwasserstoffmolekül wird die einfache C-C-Bindung durch Paarbildung zweier Elektronen der insgesamt 8 (je 4) Bindungselektronen der beiden C-Atome bewirkt. Die restlichen Bindungselektronen bilden zusammen mit den Elektronen der benachbarten H- bzw. C-Atome weitere Elektronenpaare, so daß jedes C-Atom schließlich von 4 Elektronenpaaren umgeben ist. Die 4 Elektronenpaare bilden eine stabile Elektronenkonfiguration (abgeschlossene Schale, stabiles Oktett) und werden in den Strukturformeln durch die vier Bindungsstriche symbolisch dargestellt.

Die einfachsten aliphatischen Kohlenwasserstoffe (Verbindungen zwischen C und H mit einfacher oder verzweigter Kette) sind die *Paraffine* C_nH_{2n+2} , z. B.

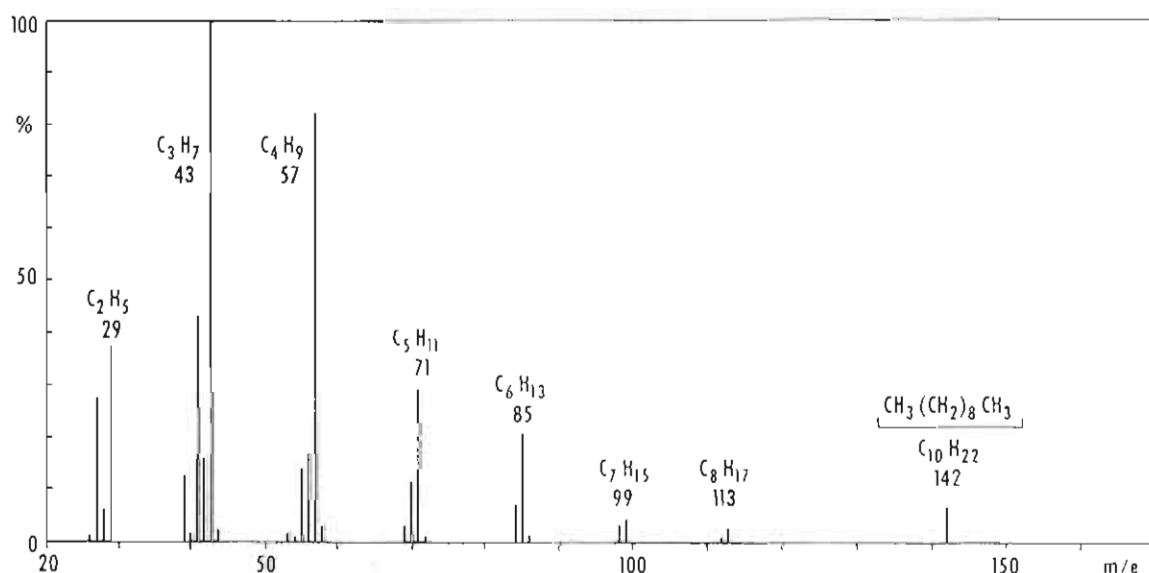
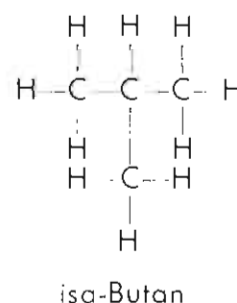
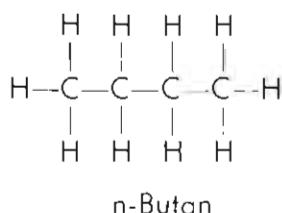


Abb. 10.2: Massenspektrum des n-Decan.

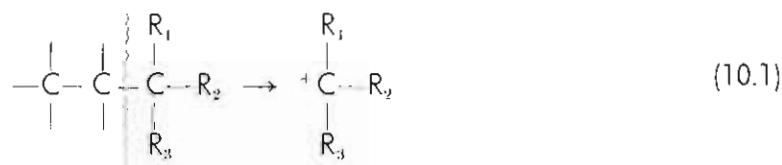
Für die Bruchstückbildung beim Elektronenbeschuß eines Paraffinmoleküls ist zunächst folgende Regel maßgebend:

I. In einer Kohlenwasserstoffkette wird die C-C-Bindung bevorzugt aufgebrochen.

In den Massenspektren der Paraffine sind daher besonders die Massenzahlen 29, 43, 57, 71 usf. durch die Bruchstücke $C_2H_5^+$, $C_3H_7^+$, $C_4H_9^+$, $C_5H_{11}^+$ usf. belegt, welche durch Verlust eines bindenden Elektrons und Bruch einer einfachen C-C-Bindung entstehen können (Abb. 10.2). Besonders häufig sind die C_2 - bis C_5 -Fragmente, da deren Bildungswahrscheinlichkeit durch die Möglichkeit des Mehrfachzerfalls und der Umlagerung besonders hoch ist. Bei den geraden Ketten ist ein Molekülpeak C_{2n+2}^+ vorhanden, so daß aus dem Spektrum das Molekulargewicht abgelesen werden kann. Der Molekülpeak wird mit wachsender Länge und zunehmender Verzweigung der Kohlenstoffkette relativ zu den Peakhöhen der Bruchstückionen immer kleiner.

Eine weitere Regel besagt:

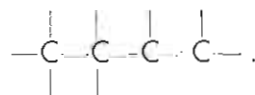
II. Die Bruchstückbildung erfolgt vorzugsweise an den Verzweigungsstellen einer Kohlenwasserstoffkette. Die an dem verzweigten Kohlenstoffatom verbleibenden Alkylreste R stabilisieren die positive Ladung (durch Hyperkonjugation):



Die Anwendung dieser Regel ermöglicht in manchen Fällen die Unterscheidung von Isomeren, wie die Abb. 10.3 zeigt. Die generelle Unterscheidung der Isomeren der höheren Paraffine ist massenspektrometrisch jedoch nicht möglich.

Die Massenspektren der ringförmig geschlossenen Paraffin-Ketten (gesättigte Ringsysteme) sind nicht besonders typisch und teilweise denen der Olefine ähnlich. Die gesättigten Ringsysteme werden im Gegensatz zu den aromatischen Ringen beim Elektronenbeschuß durch Trennung zweier C-C-Einfachbindungen verhältnismäßig leicht aufgebrochen. Dennoch sind in vielen Fällen die den Ringen zugeordneten Peaks ziemlich intensitätsstark. In dem als Beispiel in der Abb. 10.4 wiedergegebenen Spektrum des *iso*-Propylcyclohexans tritt der zum Hexanring gehörende Peak $^{83}(C_6H_{11})^+$ deutlich hervor. Auch der Molekülpeak ist recht hoch, so daß aus dem Massenspektrum wiederum das Molekulargewicht abgelesen werden kann.

Die *Olefine* C_nH_{2n} enthalten Kohlenwasserstoffketten mit einer Doppelbindung



Doppelbindungen werden beim Elektronenstoß schwerer als einfache Bindungen aufgespalten. Die positive Ladung verbleibt vorzugsweise bei dem Bruchstück mit Doppelbindung. Man kann sagen:

III. Die positive Ladung kann durch eine mehrfache Kohlenstoffbindung stabilisiert werden.

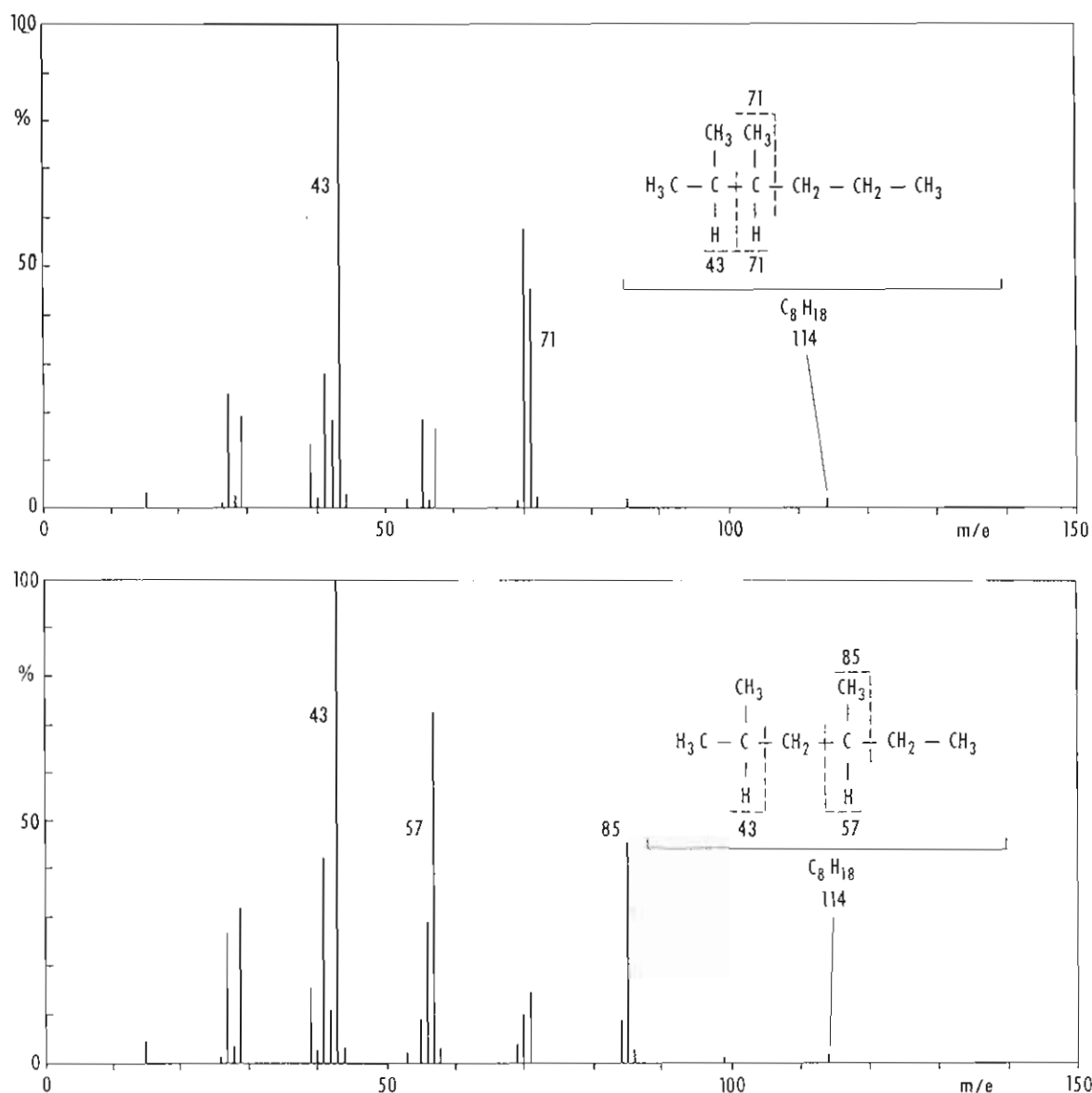
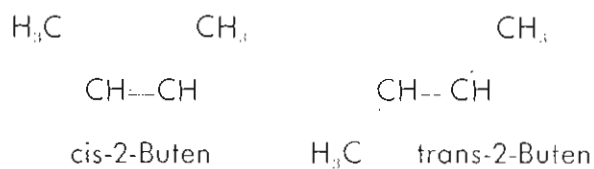


Abb. 10.3: Massenspektrum des 2,3-Dimethylhexan (oben) und des 2,4-Dimethylhexan (unten).

In den Spektren der Mono-Olefine treten daher die eine Doppelbindung enthaltenden Bruchstücke $^{41}(\text{C}_3\text{H}_5)^+$, $^{55}(\text{C}_4\text{H}_7)^+$, $^{69}(\text{C}_5\text{H}_9)^+$ usw. stärker hervor (Abb. 10.5). Im ganzen gesehen sind die Spektren der Olefine nicht so charakteristisch wie die der Paraffine, da zahlreiche Umlagerungen auftreten und die Doppelbindung ihre Lage im Molekül ändern kann. Viele Isomeren, insbesondere die Stereoisomeren, wie z. B. das cis- und trans-2-Buten



haben sehr ähnliche Spektren und sind massenspektrometrisch kaum zu unterscheiden.

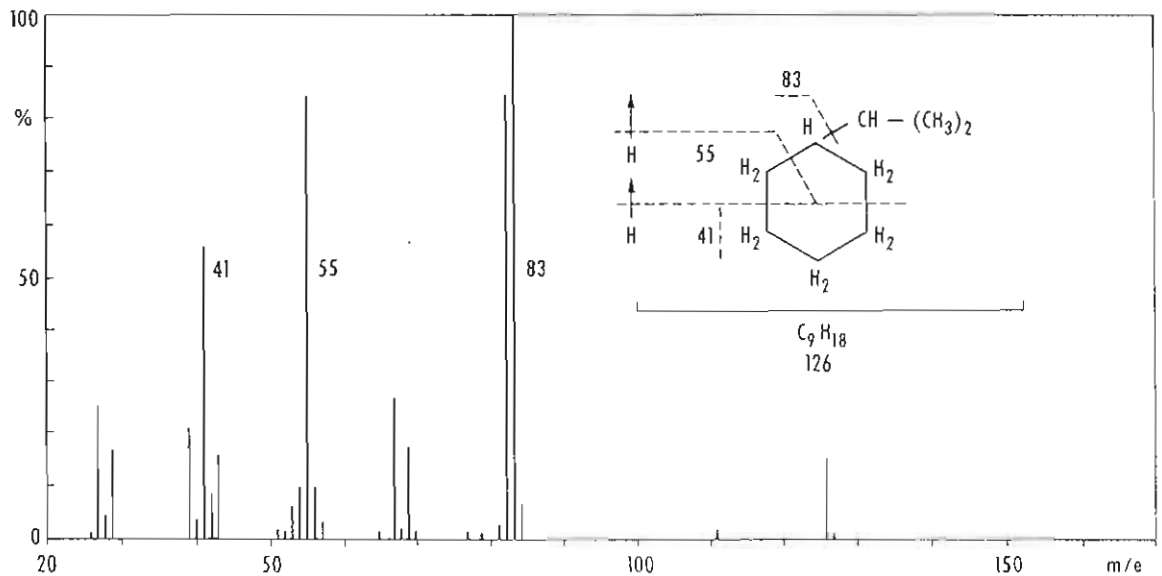


Abb. 10.4: Massenspektrum des iso-Propylcyclohexan.

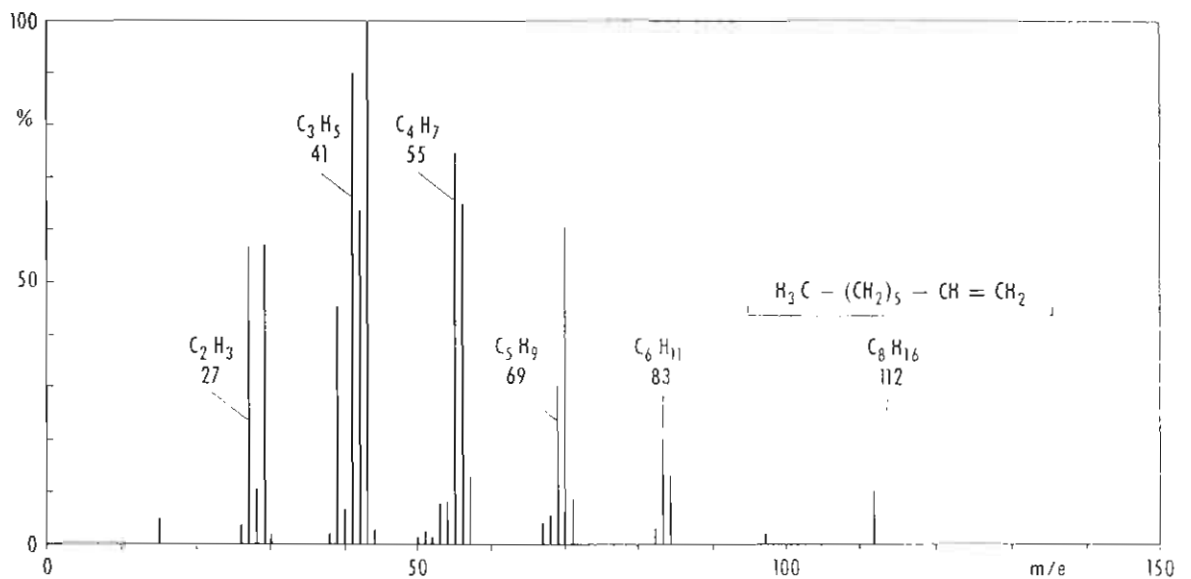


Abb. 10.5: Massenspektrum des 1-Octen.

Die Acetylene C_nH_{2n-2} haben in der Kohlenstoffkette eine Dreifachbindung und zeigen bei den Massenzahlen 39, 53, 67, 81 usw. größere Peaks, wie dem Spektrum der Abb. 10.6 zu entnehmen ist. Dies weist wiederum auf ein Verbleiben der positiven Ladung bei dem Molekülbruchstück hin, in welchem sich die Mehrfachbindung befindet (s. Regel III).

11.2 Massenspektrometrische Bestimmung von Verdampfungs- und Sublimationswärmen sowie von Wärmetönungen bei chemischen Reaktionen

In Abschn. 9.4 ist die Anwendung des Massenspektrometers auf die Bestimmung von Partialdrücken in Vakuumsystemen behandelt worden. In ähnlicher Weise erlaubt die massenspektrometrische Untersuchung der Partialdrücke über erhitzten Flüssigkeiten und Feststoffen, die verschiedenen verdampfenden bzw. sublimierenden Molekülspezies untereinander und von den gleichzeitig, evtl. wegen ihrer größeren Flüchtigkeit bevorzugt verdampfenden Verunreinigungen zu trennen.

Daß eine solche Trennung beim Studium von Verdampfungs- und Sublimationsprozessen notwendig ist, mögen drei Beispiele zeigen:

Der Dampfdruck über sehr stark erhitztem Graphit (2000-2500 °K) ist nicht allein durch die Sublimation von C-Atomen gegeben, vielmehr sublimiert der Kohlenstoff noch in etwas stärkerem Maße in Form von C_3 -Molekülen und in geringerem Maße in Form von C_2 -Molekülen [19]; außerdem ist der Totaldruck über dem erhitzten Graphit stark durch weitere Entgasungsprodukte, wie z. B. Kohlenoxyde, mitbestimmt.

Auch bei der Erhitzung von flüssigen und festen Verbindungen, z. B. Metallsalzen und -oxyden, treten die Verdampfungsprodukte in Form verschiedener molekularer Spezies auf, welche am einfachsten mit dem Massenspektrometer nachgewiesen und identifiziert werden können: Bei Bariumoxyd lassen sich z. B. Ba, BaO, Ba_2O , Ba_2O_2 und Ba_2O_3 nachweisen [20].

Bei der Erhitzung von Indiumarsenid auf 1000 °K wurde durch massenspektrometrische Analyse der Verdampfungsprodukte festgestellt, daß der Dampf nicht etwa aus InAs-Molekülen oder entsprechenden Isomeren (In_2As_2 , In_3As_3 usw.) besteht, sondern daß As fraktioniert in Form von As_4 - und As_2 -Molekülen verdampft [21]. Das Indium bleibt – nach der vollständigen Verdampfung des Arsens – in flüssiger Form im Tiegel zurück.

Beim Studium der Verdampfung und Sublimation bietet die massenspektrometrische Methode den Vorteil, daß gleichzeitig bestimmt werden können:

- a) die Zusammensetzung der Gasphase über der flüssigen bzw. festen Phase,
- b) der Druck jedes einzelnen Verdampfungs- bzw. Sublimationsproduktes und
- c) die Variation jedes einzelnen Partialdruckes mit der Temperatur.

Gerade der letzte Punkt ist für die Bestimmung thermodynamischer Energiegrößen wichtig.

Nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$\frac{d(\ln p_i)}{d(1/T)} = - \frac{Q_i}{R} \quad (11.2)$$

(R = Gaskonstante) kann man nämlich die Verdampfungs- bzw. Sublimationswärme Q_j einer Teilchenart j bestimmen, indem man die Temperaturvariation einer Größe mißt, welche dem Gleichgewichtsdampfdruck p_j der betreffenden Teilchensorte proportional ist. Trägt man diese Größe logarithmisch gegen $1/T$ in einem Diagramm auf, dann erhält man eine Gerade, deren Neigung $-Q_j/R$ ist. Während der Messung muß sich die Gasphase in dem Behälter, in welchem der Gasdruck gemessen wird, mit der flüssigen bzw. festen Phase im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Daher muß die dem Behälter pro Zeit entnommene und zur Messung verbrauchte Zahl von Teilchen klein sein gegen die Zahl der Teilchen, welche pro Zeit innerhalb des Behälters von der Flüssigkeits- bzw. Festkörper-Oberfläche verdampft und an ihr wieder kondensiert.

Zur massenspektrometrischen Bestimmung der Verdampfungswärme von organischen Flüssigkeiten benutzt man einen heizbaren Vorratsbehälter, der durch eine Drosseldüse mit dem Stoßraum einer Elektronenstoß-Ionenquelle verbunden ist. Wenn während der Temperaturvariation des Vorratsbehälters die Temperatur der Zuleitungen zwischen Drosseldüse und Stoßraum genügend groß ist, so daß die Substanz nicht in der Zuleitung kondensieren kann, dann ist der Ionenstrom I_j des Moleküliions oder irgendeines Elektronenstoß-Fragmentierungsproduktes proportional dem Dampfdruck im Vorratsbehälter. Trägt man in einem Diagramm $\ln(I_j)$ gegen $1/T$ auf, so ergibt sich nach Gl. (11.2) der Wert Q_j aus dem Anstieg der entstehenden Geraden. Die Dampfdruckänderungen können über mehrere Größenordnungen verfolgt werden, so daß die Neigung der Geraden im $\ln(I_j)$ - $1/T$ -Diagramm sehr genau bestimmt werden kann [22].

Besonders vorteilhaft wirkt sich die große Nachweisempfindlichkeit des Massenspektrometers bei der Untersuchung von Substanzen aus, welche sich thermisch leicht zersetzen. Die Bestimmung der Verdampfungswärme solcher Substanzen erfolgt am besten bei niedriger Temperatur, bei der natürlich der Dampfdruck entsprechend klein ist und eine hohe Nachweisempfindlichkeit benötigt wird. In diesem Druckbereich (unter 1 Torr) ist bei nicht-massenspektrometrischen Methoden zur Bestimmung von Verdampfungswärmen und Dampfdrücken die Gefahr sehr groß, daß der Totaldruck über der zu untersuchenden Substanz infolge relativ sehr flüchtiger Verunreinigungen zu hoch gemessen wird. Die Anwendung des Massenspektrometers schaltet die Gefahr einer solchen Verfälschung weitgehend aus.

Die hohe Nachweisempfindlichkeit des Massenspektrometers ermöglicht es auch, daß die Sublimationswärmen von solchen Feststoffen bestimmt werden können, welche erst bei Temperaturen zwischen etwa 1000 und 2300 °K merklich sublimieren. Die Substanz wird in einer Knudsen-Zelle erhitzt, wobei thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der festen und der gasförmigen Phase dadurch realisiert wird, daß man die Fläche der Zellenöffnung klein macht verglichen mit der Oberfläche der Festkörperprobe in der Zelle (s. Abschn. 4.2.4). Temperaturen bis zu 2700 °K können in Knudsen-Zellen erreicht werden [23]. Sie werden i. a. pyrometrisch gemessen.

Die Anzahl N_j der pro Zeit aus der Öffnung (Fläche S) der Knudsen-Zelle effundierenden Teilchen einer Masse m_j ist [24] (s. Gl. (7.1))

$$N_j = \frac{p_j S}{\sqrt{2\pi m_j k T}} \quad (11.3)$$

wobei p_j der Partialdruck der Teilchensorte j in der Zelle, T die absolute Temperatur der Zelle und k die Boltzmann-Konstante ist. Ein Molekularstrahlbündel wird ausgeblendet und durchsetzt das ionisierende Elektronenbündel im Stoßraum einer Elektronenstoß-Ionenquelle. Pro Zeit durchsetzen demnach

$$v_j = \eta \cdot N_j = \eta \frac{p_j S}{\sqrt{2\pi m_j k T}} \quad (11.4)$$

Teilchen der Sorte j des Elektronenbündels; η ist ein Geometriefaktor. Die Teilchendichte n_j im Elektronenbündel ist $n_j = v_j / \bar{v}_j$, wobei \bar{v}_j die mittlere Teilchengeschwindigkeit ist. Diese Teilchengeschwindigkeit hängt mit der Temperatur der Knudsenzelle über die Gleichung

$$\frac{1}{2} m_j \bar{v}_j^2 = \frac{1}{2} k T \quad (11.5)$$

zusammen; daher ist

$$n_j = \frac{v_j}{\bar{v}_j} = \eta \cdot \frac{p_j S}{\sqrt{2\pi m_j k T}} \sqrt{\frac{m_j}{k T}} \propto \frac{p_j}{T}, \quad (11.6)$$

wobei p_j der Partialdruck in der Knudsenzelle, n_j dagegen die Teilchendichte im Stoßraum der Ionenquelle ist. Die Ionenerzeugungsrate $I_j^+(\text{l. Q.})$ im Stoßraum einer Elektronenstoß-Ionenquelle ist mit der durch Gl. (11.6) gegebenen Teilchendichte durch die Gleichung

$$I_j^+(\text{l. Q.}) = \sigma_j n_j l I^- \quad (11.7)$$

verknüpft, wobei σ_j der Wirkungsquerschnitt der Teilchensorte j gegenüber der Ionisierung durch Elektronen einer bestimmten Energie, l die effektive Länge des Elektronenbündels und I^- die Stromstärke des Elektronenbündels ist. (Es soll in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß die Gl. (3.3), welche den Ionenstrom mit dem im Stoßraum einer Elektronenstoß-Ionenquelle herrschenden Druck verknüpft, für diese Überlegungen nicht streng genug gültig ist. Das hängt insbesondere damit zusammen, daß die Beziehung zwischen Druck und Teilchendichte von der mittleren kinetischen Energie, also der Temperatur der Teilchen abhängig ist.)

Da nun auch der am Auffänger eines Massenspektrometers meßbare Strom I_j^+ der Ionenerzeugungsrate im Stoßraum proportional ist, erhält man

$$p_j \propto \frac{I_j \cdot T}{\sigma_j} \quad (11.8)$$

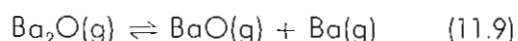
als Zusammenhang zwischen dem massenspektrometrisch meßbaren Ionenstrom der Teilchensorte j , ihrem Sättigungsdampfdruck p_j in der Knudsenzelle und der Temperatur der Knudsenzelle.

Nach Gl. (11.2) und (11.8) erhält man demnach die Sublimationswärme einer bestimmten Molekülsorte, wenn man die Größe $\ln(I_j^+ \cdot T)$ gegen $1/T$ in einem Diagramm auf-

trägt. Die Abb. 11.5 zeigt ein solches Diagramm für die Sublimation von C-, C₂- und C₃-Teilchen aus sehr stark erhitztem Graphit [19]. Aus den Neigungen der Geraden ergeben sich die Sublimationswärmen bei 2300 °K

für C(Graphit) → C(Gas)
zu 173 kcal/mol,
für 2 C(Graphit) → C₂(Gas)
zu 173 kcal/mol,
und für 3 C(Graphit) → C₃(Gas)
zu 187 kcal/mol.

Erhitzt man eine Verbindung, wie z. B. Bariumoxyd, in einer Knudsenzelle, dann stellt sich über dem Bariumoxyd ein chemisches Reaktionsgleichgewicht zwischen den verschiedenen molekularen Spezies in der Gasphase, nämlich zwischen Ba, BaO, Ba₂O, Ba₂O₂ und Ba₃O₃ ein. Solche Gleichgewichtsreaktionen, wie z. B.



können natürlich nur bei hohen Temperaturen (und zwar in diesem Fall zwischen 1500 und 1800 °K) studiert werden (»Hochtemperaturchemie«). Es ergibt sich nun die Möglichkeit, die Wärmetönung (Reaktionsenthalpie) ΔH_T solcher Reaktionen zu bestimmen. Die Reaktionsenthalpie läßt sich nach Gleichung

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_T}{R} \quad (11.10)$$

aus der Temperaturveränderlichkeit der Gleichgewichtskonstanten K (für Partialdrucke) in ganz analoger Weise bestimmen wie die Verdampfungswärmen aus der Temperaturveränderlichkeit der Partialdrucke. Für die Reaktion 11.9 ist die Gleichgewichtskonstante durch

$$K = \frac{p(\text{BaO}) \cdot p(\text{Ba})}{p(\text{Ba}_2\text{O})} \quad (11.11)$$

gegeben. Führen wir mit Gl. (11.8) die Ionenströme der einzelnen Spezies ein, so ergibt sich

$$K = \frac{[I^+(\text{BaO}) \cdot T/\sigma(\text{BaO})] [I^+(\text{Ba}) \cdot T/\sigma(\text{Ba})]}{I^+(\text{Ba}_2\text{O}) \cdot T/\sigma(\text{Ba}_2\text{O})} \quad (11.12)$$

Wenn man den Logarithmus der auf der rechten Seite dieser Gl. stehenden Größe als Funktion von $1/T$ in einem Diagramm aufträgt, ergibt sich nach Gl. (11.10) wiederum eine Gerade, aus deren Neigung ΔH_T bestimmt werden kann.

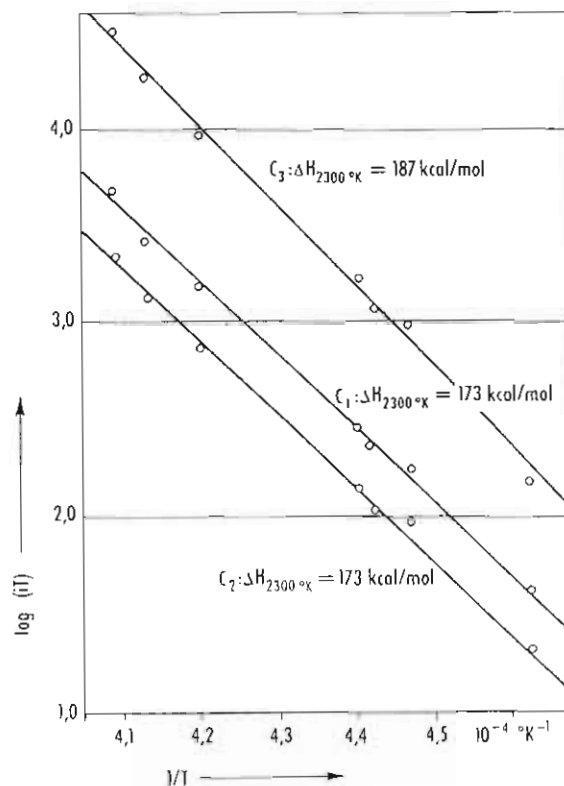


Abb. 11.5: Bestimmung der Sublimationswärmen $\Delta H_{2300^\circ\text{K}}$ von C, C₂ und C₃ nach der Knudsen-Effusionsmethode (nach Chupka und Inghram [19]).

Als dritte Anwendung der Beziehung (11.8) soll die Absolutbestimmung der Sättigungsdampfdrucke p_j von Verdampfungs- oder Sublimationsprodukten über einer flüssigen oder festen Phase behandelt werden. Hierzu ist es erforderlich, die Proportionalitätskonstante der Beziehung 11.8 zu kennen, welche in sehr komplizierter Weise durch die Geometrie der gesamten Apparatur (Knudsenzelle-Ionenquelle-Massenanalysator) sowie durch die Ionenquellenbetriebsdaten gegeben ist. Eine Berechnung der Proportionalitätskonstanten aus diesen Daten ist undurchführbar. Man hilft sich deshalb so, daß man die Proportionalitätskonstante durch Verdampfung einer Substanz ermittelt, für welche die Beziehung zwischen Sättigungsdampfdruck und Temperatur bekannt ist. Das ist z. B. für Silber (Ag) der Fall.

Die Proportionalitätskonstante in (11.8) sei mit C bezeichnet. $I^+(^{107}\text{Ag})$ sei der Ionenstrom des Silberisotops ^{107}Ag , wenn sich in der Knudsenzelle eine Silberprobe auf der Temperatur T_{Ag} befindet. Dann gilt nach Gl. (11.8)

$$p_{\text{Ag}} = C \cdot \frac{I^+(^{107}\text{Ag}) \cdot T_{\text{Ag}}}{\sigma_{\text{Ag}}} \cdot \frac{1}{H(^{107}\text{Ag})} \quad (11.13)$$

wobei $H(^{107}\text{Ag})$ die relative Isotopenhäufigkeit von ^{107}Ag ist [$H(^{107}\text{Ag}) + H(^{109}\text{Ag}) = 1$]. p_{Ag} ist, wie oben bemerkt, als Funktion von T_{Ag} bekannt. Für den unbekannten Sättigungsdampfdruck p_j einer Komponente j über irgendeiner anderen Substanz, die sich in der Knudsenzelle auf einer Temperatur T_j befindet und für die ein Ionenstrom I_j^+ gemessen werden möge, ergibt sich daher

$$p_j = p_{\text{Ag}} \cdot \frac{I_j}{I^+(^{107}\text{Ag})} \cdot \frac{T_j}{T_{\text{Ag}}} \cdot \frac{\sigma_{\text{Ag}}}{\sigma_j} \cdot H(^{107}\text{Ag}) \quad (11.14)$$

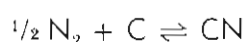
Dabei sind gleiche geometrische Daten und Betriebsbedingungen der gesamten Apparatur bei beiden Messungen sowie die gleiche Nachweisempfindlichkeit für die Ströme I_j^+ und $I^+(^{107}\text{Ag})$ vorausgesetzt (eine etwaige Massendiskriminierung an der Konversionsdynode eines Sekundärelektronenvervielfachers muß berücksichtigt werden). Nach Einsetzen der bei der jeweils benutzten Elektronenenergie gültigen Ionisierungsquerschnitte σ_j und σ_{Ag} kann p_j berechnet werden.

Für die Ionisierungsquerschnitte σ brauchen nur relative Werte bekannt zu sein. Solche Werte wurden von *Otvos* und *Stevenson* [25] für eine Vielzahl von Elementen angegeben. Der Ionisierungsquerschnitt eines Moleküls ist nach einem ebenfalls von *Otvos* und *Stevenson* angegebenen Additionstheorem etwa gleich der Summe der Querschnitte aller im Molekül enthaltenen Atome.

Eine gewisse Schwierigkeit bei solchen Untersuchungen stellt die Tatsache dar, daß einige der beobachtbaren Ionen nicht nur aufgrund der betrachteten Reaktionen, sondern außerdem durch Fragmentierungsprozesse beim Elektronenstoß in der Ionenquelle gebildet werden können. Durch Messung der Auftrittsenergien und Aufnahme der Peakhöhen in Abhängigkeit von der Energie der stoßenden Elektronen (Ionisierungsausbeute-Kurven) für jedes auftretende Ion kann jedoch meistens entschieden werden, welcher Bruchteil der beobachteten Ionen durch Bruchstückbildung bei der Ionisierung entstanden ist.

Ein ausführlicher und zusammenfassender Überblick über die hier beschriebene Anwendung des Massenspektrometers in der Hochtemperaturchemie wird von *Inghram* und *Drowart* [26] gegeben. Die bis Mitte 1959 mit der *Knudsen*schen Effusionsmethode und massenspektrometrischem Ionennachweis erhaltenen Ergebnisse sind in dieser Arbeit tabellarisch zusammengestellt. Neuere Untersuchungen werden in einer zusammenfassenden Arbeit von *Drowart* und *Goldfinger* [27] mitgeteilt.

In jüngster Zeit wurden derartige Untersuchungen auf heterogene Gleichgewichtsreaktionen von Gasen mit heißen Festkörperoberflächen ausgedehnt [28, 29]. Dabei wird eine modifizierte *Knudsen*-Zelle mit Gaszuführung benutzt (s. auch Abschn. 11.3.6). Zum Beispiel hat *Berkowitz* [29] auf diese Weise Stickstoff in eine auf einer Temperatur von 2200 bis 2500°K befindlichen *Knudsen*-Zelle aus Graphit eingeleitet und die Reaktion



unter Gleichgewichtsbedingungen untersucht. Aus der Temperaturabhängigkeit des Partialdruckes des CN-Radikals erhielt er für die Bildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ(\text{CN}) = 109 \text{ kcal/mol}$ und für die Bindungsenergie $D_0(\text{CN}) = 7,5 \pm 0,15 \text{ eV}$. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet werden in Abschn. 11.3.6 angegeben.

Zum Schluß mögen noch einige Untersuchungen über die Verdampfung verschiedener Erdalkalioxyd-Schichten von Metalloberflächen erwähnt werden [30]. Es zeigt sich, daß die relativen Anteile der verschiedenen molekularen Spezies an der insgesamt pro Zeit abdampfenden Substanzmenge in starkem Maße abhängig sind von der Art des Erdalkalimetalles, vom Metall der Unterlage sowie von der Alterung (d. h. thermischen Vorgeschichte) der Proben. Solche auf Metalle aufgetragene Schichten aus Erdalkalioxyden finden in Vakuum-Elektronenröhren Verwendung als Oxydkathoden. Die Verdampfung und thermische Zersetzung dieser Oxyde beeinträchtigen die Lebensdauer und Güte der Röhren.

Bedienungsanleitungen

1-1 General

The Turbo-V60 pump is a turbomolecular pump suitable for a variety of vacuum applications and where the pump is required to be mounted in any orientation.

It evacuates chambers from atmosphere to the 10^{-9} mbar (Torr) range when backed by a two-stage mechanical pump.

It features high pumping speeds for all gases, especially heavy hydrocarbon molecules, and vapours. The mechanical structure of the pump rotor and bearings makes it resistant to accidental air intrusions. The pump is powered by the Turbo-V60 controller, micro-processor-controlled, a solid-state frequency converter with control features for automatic operation with other system components.

The Turbo-V60 pump and controller should be considered as a complete unit, since the controller has been designed to optimize the performance of the pump.

Figure 1-1 is a picture of the Turbo-V60 pump.

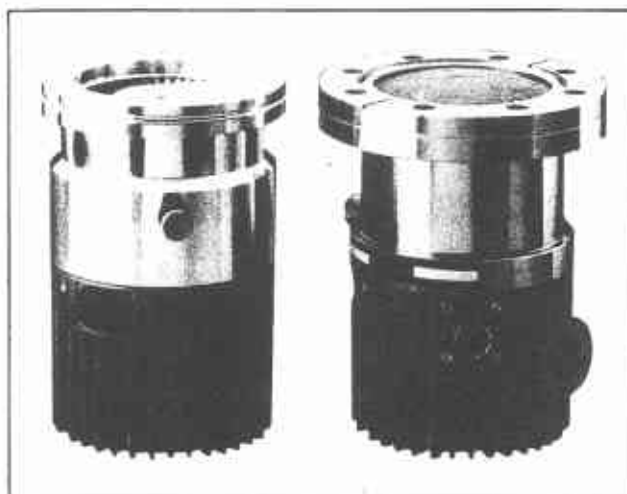


Figure 1-1 - Turbo-V60 pump

1-2 Turbo-V60 pump description

The Turbo-V60 pump is manufactured in two versions, differing only in the high vacuum connection. They are as follows:

- Model 969-9001, with an ISO-63 high vacuum flange
- Model 969-9002, with a 4.5" O.D. ConFlat[®] high vacuum flange
- Model 969-9004, with a KF 40 high vacuum flange
- Model 969-9005, with a 2³/₄" O.D. ConFlat high vacuum flange

The Turbo-V60 pump consists of a high-frequency motor, driving a turbine of 11 bladed stages, achieving a blade tip speed of about 242 m/sec. The turbine rotates counter-clockwise as viewed from high vacuum flange end.

The turbine blades are made out of high strength, light weight alloy and machined from a solid single block with five different blade angles, from 44° to 12°.

The turbine rotor is supported on high precision ceramic ball bearings, with permanent lubrication, located on the forevacuum side of the pump.

The motor operates at 54 volts, 3-phase power at 1167 Hz. To minimize losses during start-up, the frequency ramp up with an initially higher voltage-to-frequency ratio.

The finned external pump body allows the pump to operate with natural air convection. Water and air cooling kits (options) are available to cool down the pump when it is used in a heavy application or when the natural convection is not enough to cool down the pump.

A thermistor sensor is mounted near the upper bearing in order to prevent overheating of the pump.

The thermistor sensor, the motor stator windings and the ground, are connected to the controller through a 6-pin socket at the side of the pump.

The pump is balanced after assembly with a residual vibration amplitude below 0.01 micrometers. If the pump is taken apart, this may unbalance the blade assembly, so, for effective and safe operation the pump will have to be balanced again.

The stator (static) blades are made out of stainless steel. They are supported and accurately positioned by spacer rings.

The pump can operate in any orientation and be supported either from the high vacuum flange or the base. The forevacuum connection on the side of the pump is an NW 16 KF flange.

1-2.1 Turbo-V60 pump specifications

High vacuum flange:	
- ConFlat	4.5" O.D.
- ConFlat	2 ³ / ₄ " O.D.
- ISO	63 (nominal diameter)
- KF	40
Forevacuum flange	NW 16 KF
Pumping speed for 4.5" CFF and ISO:	
- N ₂	65 l/s (see fig. 1-2a)
- He	55 l/s
- H ₂	45 l/s
Base pressure*	1 x 10 ⁻⁹ mbar (8 x 10 ⁻¹⁰ Torr)
Compression ratio for:	
- N ₂	5 x 10 ⁷ (see fig. 1.2b)
- He	4 x 10 ³
- H ₂	4 x 10 ²
Recommended forepump	Varian SD 40 (2 m ³ /h) (1.2 CFM)
Start-up time	< 60 seconds
Nominal speed	70.000 rpm
Operating:	
- Position	Any
- Voltage	54 Vac ±15% - 3-phase
- Frequency	1167 Hz ± 2%
- Ambient temperature	+ 5°C to + 35°C
- Bakeout temperature	120°C at high vacuum flange
Noise level	≤ 45 DB (A) at 1 meter
Cooling requirements	Natural air convection
Water-cooled:	
- Flow rate	10 l/h (0.05 GPM)
- Temperature	+ 10°C to + 30°C
- Pressure	2 to 4 bar (30 to 60 Psi)
Air cooled:	
- Flow rate	9 l/s (19 CFM)
- Temperature	+ 5°C to + 30°C
Lubricant	Permanent lubrication
Storage temperature	-20°C to + 70°C
Weight	2.3 Kg (6 lbs) ConFlat version 1.6 Kg (4 lbs) ISO version

* According to DIN 28 428, the base pressure is the pressure measured in the test dome 48 hours after completion of test dome bakeout while evacuating with a ConFlat-flanged Turbopump with the recommended forepump.

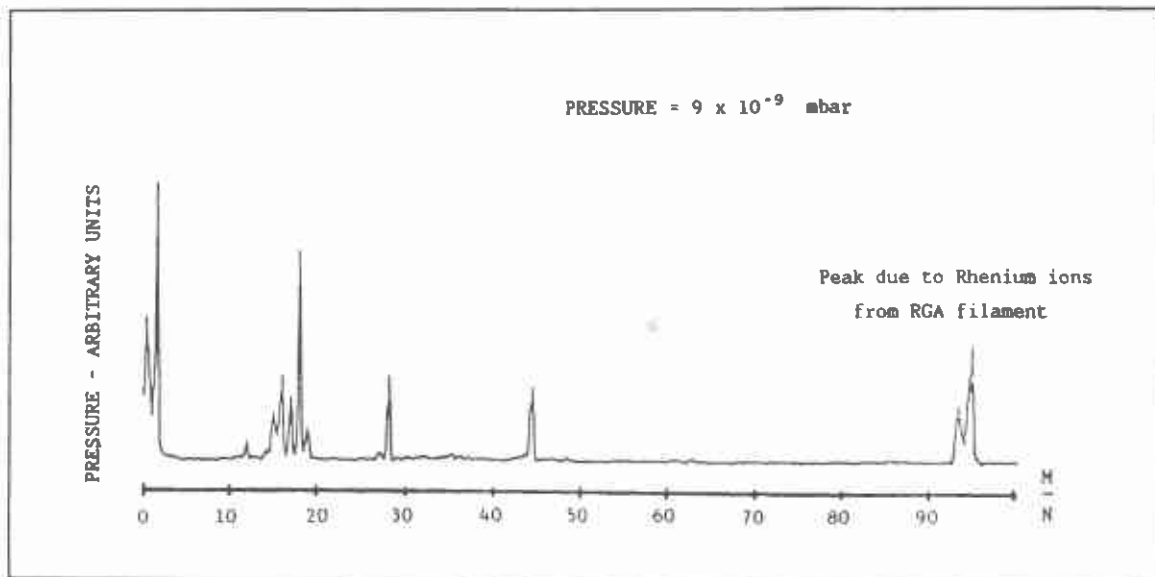
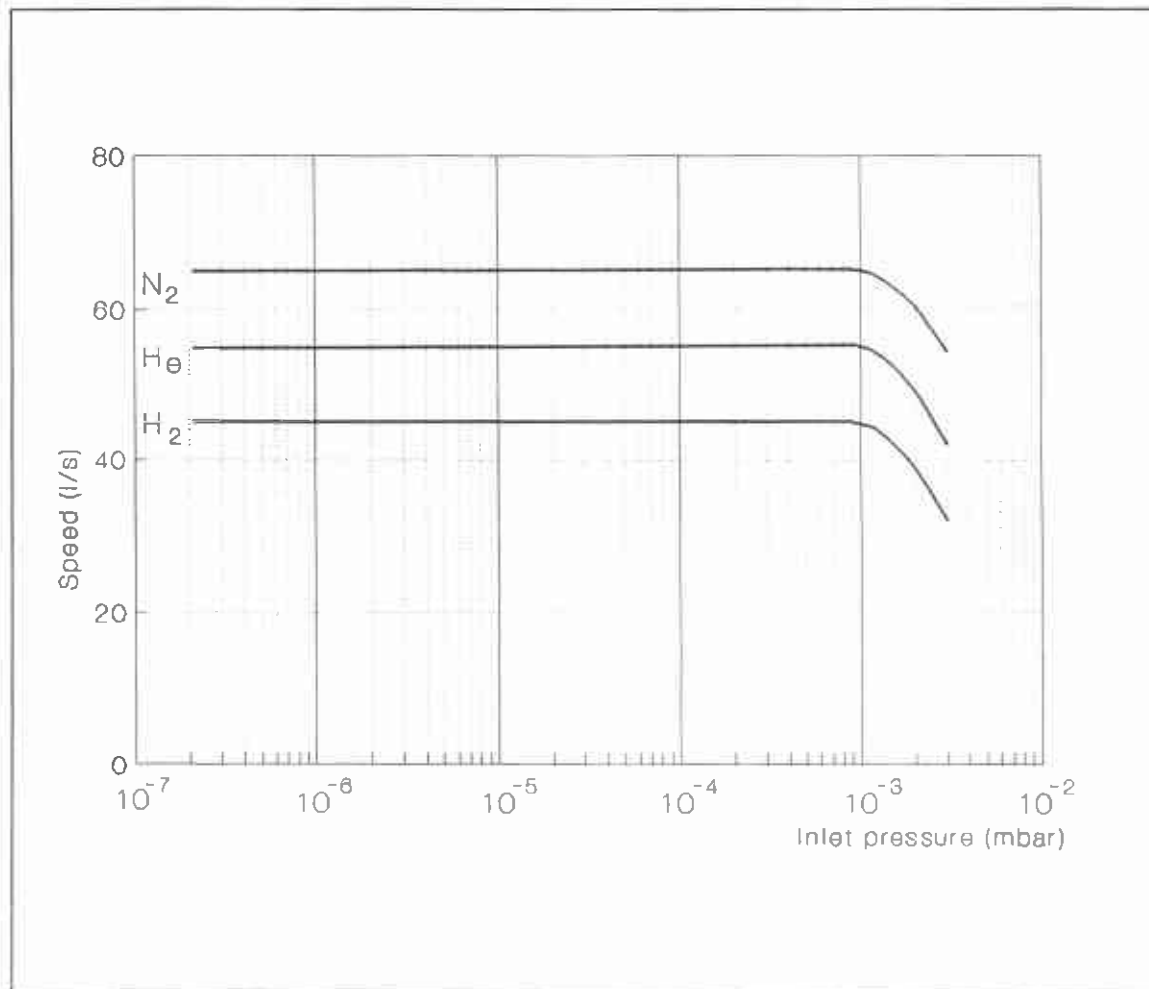


Figure 1-2 b) - Typical residual gas spectrum for an unbaked system

SECTION III

OPERATING INSTRUCTIONS

3-1 GENERAL

Multi-Gauge offers an extraordinary amount of gauging and programming capability while still being easy to use. Except for the power switch on the rear panel, the operator can access all of the instrument's functions and parameters through the front panel keyboard. The pressure readings and various prompts and annunciators are presented on the liquid crystal display.

3-2 DISPLAY

The display employs four colors to organize the data (Figure 3-1).

Green for data
 Yellow for data labels (or modifiers)
 Red for operational status; setpoints
 Blue for primary measurement gauge identifiers

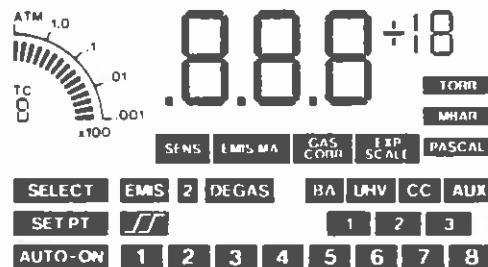


Figure 3-1. Multi-Gauge Display

3-3 KEYBOARD

The keyboard is a sealed membrane-type with tactile feedback. There are twelve keys, some of which are dual-function (Figure 3-2). A description of each key function and display response follows. Note that some of the keys may not work unless a particular option card has been installed. Also, the actual workings of the key may depend upon the specific gauge or card involved. In all cases, the operator should refer to that section in the manual for more detailed information.

1. CHAN
 - a. Selects the data channel to be displayed or programmed.
 - b. The gauge selected is identified by the blue annunciators or, if none are lit, by the TC identifier number. In the case of multiple cards of the same type, the leftmost card, as viewed from the front of the panel, is identified as number 1.
 - c. Pressing the key scrolls through the channels in sequence.

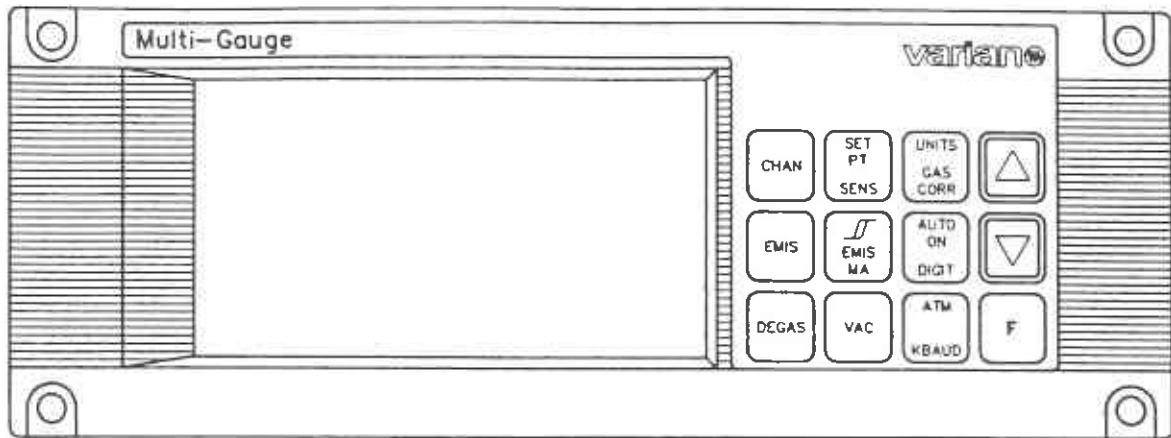





Figure 3-2. Multi-Gauge Front Panel Showing Keyboard

2. **EMIS**
 - a. On the B/A and UHV boards, a keypad function to light the second filament has been added. The sequence [F] [EMIS] will turn on filament 2 from the OFF state. [EMIS] is still used to turn off the emission.
 - b. Turns on/off the emission current for the selected gauge.
 - c. The red EMIS legend lights when activated.
 - d. A red "2" will light next to the EMIS display if the instrument has activated a second filament.
3. **DEGAS**
 - a. Turns on/off the degas supply for the selected gauge.
 - b. The red DEGAS legend lights when activated. Note that only one ion gauge can be in degas, the emission must be on, and the pressure must be less than 1×10^{-5} Torr.
4. **SETPT**
Used to program or display the setpoint data. Requires the setpoint board to operate.
5.  (HYSTERESIS)
Used in conjunction with the setpoint key to program or display the setpoint hysteresis data.
6. **F SENS**
This is the second function of this key and is used to display and program the gauge sensitivity factor. Any value between 0.1 to 99.9 per Torr can be input if desired. Multi-Gauge will assign, as a default, the nominal sensitivity factor as specified in the applicable gauge section. In the case of the Capacitance Diaphragm Board, this function selects the full-scale reading of the gauge head, ranging from 0.1 to 1000 Torr. The default is 10 Torr.
7. **F EMIS mA**
This is the second function of this key and is used to display and program the gauge emission current, if applicable. Any value between 0.01 to 9.99 mA, in increments of 0.01 mA, can be programmed.

Multi-Gauge will assign, as a default, the nominal emission currents as specified in the applicable gauge section.

8. **UNITS**
This key is used to select the units of pressure for all gauge readouts. Torr, mbar, and Pascal can be selected.
9. **F GAS CORR**
This key is used to display and program the gas correction factor, if applicable, for the selected gauge. Any value between 0.01 and 9.99 can be programmed. Entering a value other than the default of 1.00 (N₂) will light the GAS CORR annunciator on the display.
10. **AUTO-ON**
This key is used to select and program a thermocouple gauge to automatically turn on an ion gauge. This function requires a thermocouple card to be installed.
11. **F DIGIT**
This key allows the operator to select either one or two decimal places or an expanded scale of three decimal places. In the expanded scale, the EXP SCALE annunciator light on the display will be lit to indicate that the most significant digit of the mantissa is not visible.
12. **VAC**
This key is used to adjust the vacuum reading for applicable gauges (for example, thermocouples).
13. **ATM**
When pressed, this key is used to cause the display to read atmosphere for applicable gauges (for example, thermocouples).
14. **F KBAUD**
This function is used to display and program the RS232 baud rate and parity.
15.  (UP arrow)
This key is used to increment digits when entering parameters. It also increments the thermocouple displayed on the bargraph when the main display shows a primary measurement gauge.
16.  (DOWN arrow)
This key is used to decrement digits when entering parameters. It also decrements the thermocouple displayed on the bargraph when the main display shows a primary measurement gauge.
17. **F**
This key, when pressed ahead of other specific keys, is used as a prefix stroke to select the second function of those specific keys.

3-4 **SETTING PARAMETERS**

When programming the Multi-Gauge, it may be necessary to set values for the various system parameters (e.g., sensitivity, gas correction, setpoints, etc). The following procedure is used, regardless of the parameter being programmed.

The 571 Ionization Gauge can be used with a variety of commercial controls which are equipped for resistance outgassing. It is particularly important to note whether a control will exceed any of the maximum ratings noted in this manual.

SENSITIVITY

The sensitivity of an ionization gauge is defined as the ion current per unit of pressure at a specified grid (electron) current. Since all ionization gauges are sensitive to the type and pressure of a gas, the gas composition must be known to correctly establish the pressure reading.

<u>Gas</u>	<u>Gauge Constant</u>
Helium	1.5 per Torr
Nitrogen	10 per Torr
Air	10 per Torr

VACUUM SPECIFICATIONS

Range	10^{-3} to 2×10^{-10} Torr*
Sensitivity	See table above
Maximum Operating Pressure	5×10^{-3} Torr
X-ray Limit*	2×10^{-10} Torr (N ₂) approximately
Initial Calibration	McLeod Standard (see reference 3)**

* See paragraph X-RAY LIMIT

** Calibration of production standards only.

PHYSICAL SPECIFICATIONS

Grid:	Tungsten "Non-Sag", 0.025-inch diameter
Filament:	Hairpin thoriated iridium
Collector:	Tungsten, 0.010-inch diameter
Base Leads:	Soft nickel, 0.060-inch diameter
Collector Lead:	Soft nickel, 0.040-inch diameter
Shipping Weight:	3 pounds
Internal Volume:	220 cc (not including tubulation)

OPERATING RATINGS

Collector:	0 volts dc (ground)***
Grid:	+150 volts dc to ground
Filament:	+30 volts dc to ground
Absolute maximum Filament Volts:	6.0 volts ac
Absolute maximum Filament Current :	6.0 amperes ac

*** Collector operated at ground potential through electrometer circuit to reduce noise pickup and leakage current.

DEGASSING RATINGS

	<u>Resistance Heating</u>	<u>Electron Bombarding</u>
Grid Volts (ac)	6.3 volts	100 W absolute maximum
Grid Current (ac)	8.7 amperes	
Grid Temperature	1200°C	

All values in this column are absolute maximum ratings. If exceeded, sagging of grid may occur.

MOUNTING

The 571 gauge is designed to mount either in a vertical or horizontal position and may be operated and degassed in either position for prolonged periods without failure.

USE OF THE GAUGE

The 571 may be used to measure equivalent pressures of gases from 10^{-3} Torr down to the X-ray limit of the gauge. All ionization gauges are composition-sensitive and pressure readings derived from these gauges can only be expressed in terms of equivalent pressure of one gas (usually nitrogen).

Because Bayard-Alpert gauges contain hot filaments, outgassing of residual gases in the glass and metal parts of the gauge will occur from the time it is first turned on. It is, therefore, very important to keep the gauge as free from contaminating vapors as possible (diffusion pump fluids, mercury and water vapor, etc.). High temperature baking of the gauge should not be attempted at pressures above 10^{-5} to avoid oxidation of the gauge elements which can make it very difficult to attain ultrahigh vacuum pressure readings. Conversely, ionization gauges cannot be expected to reach low ultimate pressure if the gauge and its connection are not thoroughly degassed.

DEGASSING

Degassing of the metal parts and glass walls of the gauge may be accomplished by either direct resistance heating of the grid or by electron bombardment of the grid by electrons supplied from the filaments of the gauge. In either case, it is important to use the values of grid voltage and current recommended to prevent damage to the gauge (see OPERATING CHARACTERISTICS). The standard Varian controls provide resistance degassing. In general, electron bombardment will result in a faster cleanup of a Bayard-Alpert gauge, but it must be carefully employed and watched to be efficient and non-hazardous to the gauge. Prolonged degassing at pressures above 10^{-7} Torr is usually unnecessary and of little value, since the time to re-absorb common gases at this pressure is very short.

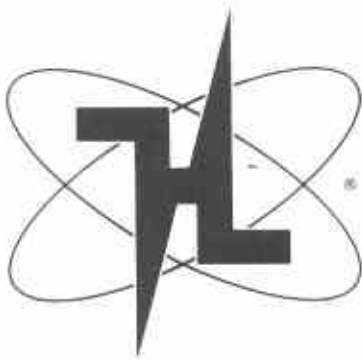
Degassing the gauge by resistance heating will typically require one-half hour or more in the 10^{-9} Torr range, depending on cleanliness of the vacuum system and its past history. Degassing should proceed until the pressure (during degas) has reached a peak, then dropped asymptotically to a lower equilibrium pressure. Allowing the gauge to degas overnight will usually insure this if pressures below 10^{-8} Torr are to be measured.

GAS CORRECTION FACTOR TABLE

Substance	Formula	Relative Ionization Gauge Gas Correction Factor	Substance	Formula	Relative Ionization Gauge Gas Correction Factor
Acetaldehyde	C_2H_4O	2.6	Carbon disulfide	CS_2	5.0
Acetone	$(CH_3)_2CO$	3.6			4.7
		4.0			4.8
		3.6	Carbon monoxide	CO	1.05
Acetylene	C_2H_2	1.9			1.05
		2.0			1.1
Air		1.0	Carbon tetrachloride	CCl_4	6.0
		0.98			6.3
Ammonia	NH_3	1.3	Cesium	Cs	4.3
		1.2			2.0
		1.3			4.8
Amylene			Chlorine	Cl_2	0.68
iso	$iso C_5H_{10}$	5.9			2.6
cyclo	$cy C_5H_{10}$	5.8			1.6
Argon	Ar	1.3	Chlorobenzene	C_6H_5Cl	7.0
		1.1	Chloroethane	C_2H_5Cl	4.0
		1.2	Chloroform	$CHCl_3$	4.7
		0.9			4.8
Benzene	C_6H_6	5.9			4.8
		5.8	Chloromethane	CH_3Cl	2.6
		5.7			3.2
		5.9			3.1
		6.0	Cyanogen	$(CN)_2$	2.8
Benzoic acid	C_6H_5COOH	5.5			3.6
Bromine	Br	3.8			2.7
Bromomethane	CH_3Br	3.7	Cyclohexylene	C_6H_{12}	7.9
Butane					6.4
n	$n C_4H_{10}$	4.9	Deuterium	D_2	0.35
		4.7			0.38
iso	$iso C_4H_{10}$	4.6	Dichlorodifluoromethane	CCl_2F_2	2.7
		4.9			4.1
Cadmium	Cd	2.3	Dichloromethane	CH_2Cl_2	3.7
		3.4	Dinitrobenzene	$C_6H_4(NO_2)_2$	
Carbon dioxide	CO_2	1.4	o		7.8
		1.4	m		7.8
		1.5	p		7.6
		1.5	Ethane	C_2H_6	2.6
		1.4			2.8
					2.5
			Ethanol	C_2H_5OH	3.6
					2.9
			Ethyl acetate	$CH_3COOC_2H_5$	5.0

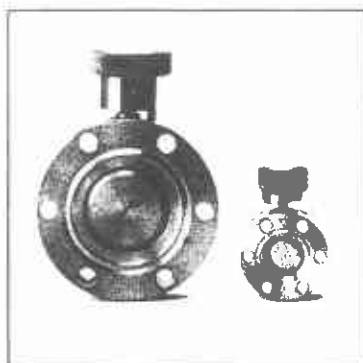
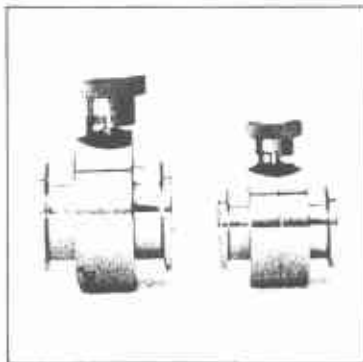
Substance	Formula	Relative Ionization Gauge Gas Correction Factor
Ethyl ether	$(C_2H_5)_2O$	5.1
Ethylene	C_2H_4	5.1 2.3 2.4 2.2 2.2 to 2.5
Ethylene oxide	$(CH_2)_2O$	2.5
Helium	He	0.18 0.15 0.13 0.12 8.6
Heptane	C_7H_{16}	8.6
Hexadiene		
1,5-	$1,5-C_6H_{10}$	6.4
cyclo-	$cy-C_6H_{10}$	6.0
Hexane	C_6H_{14}	6.6
Hexene		
1-	$1-C_6H_{12}$	5.9
cyclo-	$cy-C_6H_{10}$	6.4
Hydrogen	H_2	0.46 0.38 0.41 0.45 0.44
Hydrogen bromide	HBr	2.0
Hydrogen chloride	HCl	1.5 1.6 2.0 1.5 1.5
Hydrogen cyanide	HCN	1.5 1.6 1.4
Hydrogen fluoride	HF	1.4
Hydrogen iodide	HI	3.1
Hydrogen sulfide	H_2S	2.2 2.2 2.3 2.1 5.4
Iodine	I_2	5.4
Iodomethane	CH_3I	4.2
Isoamyl alcohol	$C_5H_{11}OH$	2.9
Isobutylene	C_4H_8	3.6
Krypton	Kr	1.9 1.7 1.7 1.9 3.6 1.4 1.5 1.6 1.4 to 1.8 1.5 1.5
Lithium	Li	1.9
Mercury	Hg	3.6
Methane	CH_4	1.4 1.5 1.6 1.4 to 1.8 1.5 1.5
Methanol	CH_3OH	1.8
Methyl acetate	CH_3COOCH_3	1.9
Methyl ether	$(CH_3)_2O$	4.0 3.0 3.0

Substance	Formula	Relative Ionization Gauge Gas Correction Factor
Naphthalene	$C_{10}H_8$	9.7
Neon	Ne	0.30 0.31
Nitrobenzene	$C_6H_5NO_2$	7.2
Nitrogen	N_2	1.0
Nitrotoluene (o-, m-, p-)	$C_6H_4CH_3NO_2$	8.5
Nitric oxide	NO	1.3 1.2 1.0 1.5 1.7 1.7 1.3 to 2.1
Nitrous oxide	N_2O	1.0 1.1 0.9 0.9
Oxygen	O_2	6.2 6.0 5.7 6.0 5.7 6.2 2.6 3.6 4.2 3.7 3.7 to 3.9 3.6 3.9
Propene oxide	C_3H_6O	3.3
Propene	$n-C_3H_6$	3.2 to 3.7
n-		
cyclo-	$cy-C_3H_6$	3.6
Rubidium	Rb	4.3
Silver perchlorate	$AgClO_4$	3.6
Sodium	Na	3.0
Stannic iodide	SnI_4	6.7
Sulfur dioxide	SO_2	2.1 2.3 2.3 2.8 6.8 9.0 1.1 1.0 0.8 2.9 2.2 2.4
Sulfur hexafluoride	SF_6	2.3
Toluene	$C_6H_5CH_3$	6.8
Trinitrobenzene	$C_6H_3(NO_2)_3$	9.0
Water	H_2O	1.1 1.0 0.8 2.9 2.2 2.4
Xenon	Xe	2.9 2.2 2.4
Xylene		
o-	$o-C_6H_4(CH_3)_2$	7.8
p-	$p-C_6H_4(CH_3)_2$	7.9



Huntington®

OPERATION AND MAINTENANCE OF MANUALLY OPERATED BUTTERFLY VALVES



DESIGN FEATURES:

A. Huntington's "Floating Shaft" Design (Patented). The bottom of the shaft "floats" in an annular groove, effecting even pressure on all points of the sealing surface. An optimum seal is thus assured.

B. Thin Double-Faced Flange Design. For any given tube size, this valve uses less space than any other type of valve.

C. Open/Close Knob. Engraved with "Open" and "Close" arrows and the "Huntington" logo and name aligned with flapper to indicate open or closed position.

D. Knob Set Screws. Secure knob to shaft.

E. Stop Pin. Limits knob to one quarter turn. A ninety-degree turn fully opens or closes the valve.

F. Annular Body Groove. Allows shaft to "float" for optimum seal.

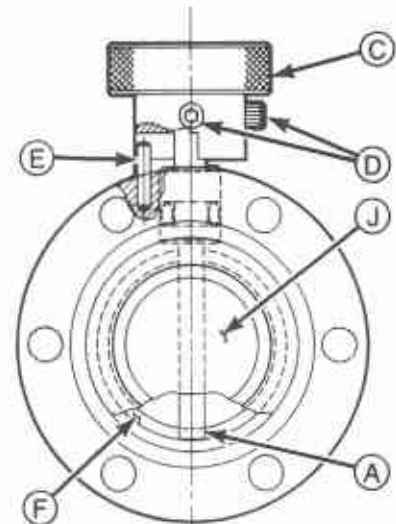
G. Shaft O-Ring Groove. Holds shaft O-ring to seal against atmosphere.

H. Shaft O-Ring. Standard O-rings are made of Viton. Kalrez O-rings are also available. (See page two.)

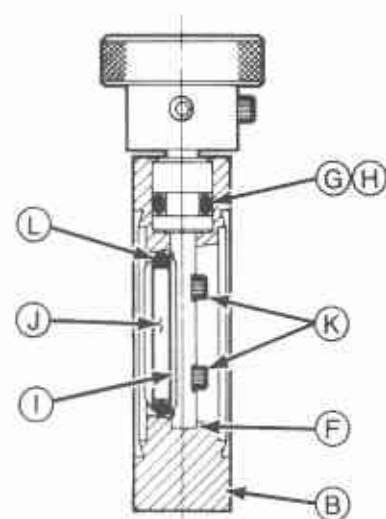
I. Shaft Cutout with Vented Screw Holes. Mates with side of flapper having matching screw holes.

J. Flapper. Stainless Steel Flapper with encircling O-ring provides opening and sealing function for butterfly valves.

K. Vented Screws. Secure flapper to shaft, and vented for faster out-gassing.



FRONT VIEW



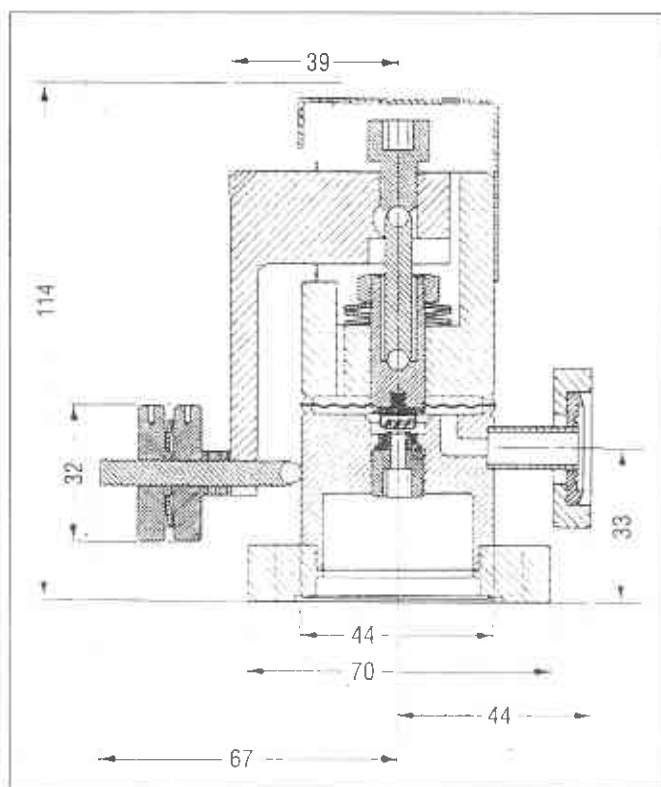
SIDE VIEW

L. Flapper O-Ring. Provides leak-tight seal when valve is closed.

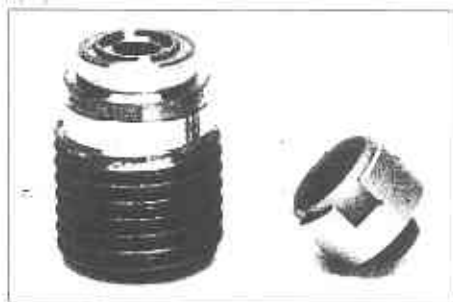
OPERATION AND MAINTENANCE:

- The Butterfly Valve is the simplest operating and most trouble-free of all vacuum valve designs.
- Do not torque these valves with any tools. They will open or fully close quite easily by hand. A quarter turn of the knob fully opens or closes this valve. When the "Huntington" name and logo

VLV 1000 Beschreibung und Technische Daten



Abmessungen
VLV 1000



Dichtung Typ -5050
Saphir Typ -0072

Preisinformation:

VLV 1000 Dosierventil:	DM	1.880,00
Ersatzdichtung, Typ -5050	DM	390,00
Ersatzsaphir, Typ -0072	DM	520,00

Preisstellung: frei Haus, einschl. Verpackung, zzgl. MWSt.

Lieferung: ab Lager Wiesbaden

Hinweis:

Die Ersatzteile sind auch für VARIAN Dosierventile passend.

Beschreibung:

Das Ganzmetall-Feindosierventil VLV 1000 kann an jedem Vakuumsystem montiert werden, wenn ein variabler Gaseinlaß benötigt wird. Es bietet höchste Einstellempfindlichkeit und Langzeitstabilität der Leckraten von weniger als $1 \times 10^{-10} \text{ mbar l s}^{-1}$.

Dies wird durch die äußerst präzise Fertigung des Dichtmechanismus erreicht: Eine optisch polierte Saphirplatte drückt auf eine ringförmige Dichtung aus einer hochreinen Kupferlegierung. Durch Variation des Anpreßdrucks lassen sich Leckraten über einen weiten Druckbereich proportional, definiert und reproduzierbar einstellen. Da die Saphirscheibe linear gegen den Kupfering geschoben wird, entsteht eine äußerst saubere Dichtfläche ohne Einschlüsse. Darüberhinaus werden durch Verwendung von belüfteten Gewinden Gaseinschlüsse im Bereich der Dichtkomponenten, und somit Kontaminationen der Einlaßgase, vermieden. Cu-Dichtung und Saphirscheibe sind vom Anwender leicht auswechselbar.

Eine Einstellung des Ventils erfolgt über ein Feingewinde mit Randmuttern, so daß die Schließposition einfach nachgestellt werden kann.

Technische Daten:

Anschlußflansche: vakuumseitig: DN CF 35,
Gaseinlaß: DN CF 16

Kleinste Leckrate: $1 \times 10^{-8} \text{ mbar l s}^{-1}$ (ohne Ausheizen),
 $1 \times 10^{-10} \text{ mbar l s}^{-1}$ (ohne Kondensat
im Einlaßgas)

Druckbereich: Atmosphärendruck bis unter 10^{-11} mbar

Temperaturbereich: bis zu 450°C , geöffnet und geschlossen

Einlaßdruck: bis zu 35bar

Lebensdauer
der Dichtung: ca. 300 Schließzyklen (ohne Ausheizen),
ca. 30 Schließzyklen bei Ausheizen jeweils
bis 450°C ,
ca. 100 Schließzyklen bei Ausheizen jeweils
bis 250°C .
Der Dichtungssatz ist leicht auswechselbar.



**VSI Vacuum Science
Instruments GmbH**

Augusto-Viktoria-Straße 16 65185 Wiesbaden
Telefon 0611 99 04 50 Telefax 0611-37 61 45

2.0 SPECIFICATION

MASS RANGE

1-100 (standard), 1-130 (optional) linear.

RESOLUTION

Better than 10% valley over the whole mass range.

ION SOURCE

Electron impact radially symmetric open source design for rapid degassing and low memory. Contamination resistant design for Faraday version.

FILAMENTS

Easy change twin filament assembly (Factory aligned). Tungsten, rhenium or thoriated iridium filaments available. Thorium strongly recommended for Faraday version.

FILAMENT PROTECTION

- a. External Vacuum Interlock (TTL or volt-free contact).
- b. Internal Protection with protect selected if:
 - (1) Signal exceeds full scale
 - (2) Electron emission falls below a preset level due to excessive pressure in source.

MASS FILTER

Quadrupole type 6.3 mm diameter. 50 mm long rods (F & FX).
125 mm long rods (D & DX).

DETECTOR SYSTEM

Fast Faraday cup for high pressure work. Dual detector version has wide-bore channel electron multiplier off-axis. Multiplier air-stable and bakeable.

MINIMUM DETECTABLE PARTIAL PRESSURE

Faraday cup 5×10^{-11} torr (2×10^{-11} torr under computer control).

Multiplier 1×10^{-13} torr

MAXIMUM OPERATING PRESSURE

Faraday cup 10^{-3} torr to 10^{-4} torr qualitative only. (Faraday only analyser)

Faraday cup 10^{-4} torr and below, quantitative and linear.

Multiplier 10^{-6} torr, or 10^{-5} torr with reduced voltage.

FLANGE DIAMETER

2 $\frac{3}{4}$ " OD FC38 Conflat type.

BAKEOUT TEMPERATURE

Faraday cup 300 $^{\circ}$ C)
Multiplier 250 $^{\circ}$ C) Analyser only

INSTRUMENT STATUS INDICATION

LED's at the left of the front panel indicate:

Power On

Emission On

Filament In Use

Protect On

Emission Tripped Out

Degas On

DEGAS (Not available on F version)

An electron bombardment Degas ion source is employed. The degas power is automatically ramped from approximately 2W to 8W, over a period of about 15 minutes. This reduces the chance of overpressure due to excessive outgassing.

SCAN SPEEDS

100, 50, 20, 10, 1, 0.1 amu s⁻¹ (Faraday)

1000, 200, 50, 10, 1, 0.1 amu s⁻¹ (Dual Detector versions)

FIRST MASS/SCAN WIDTH

First mass knob selects the first mass for scanning or can be used to select masses in the manual mode.

Scan widths of 5, 10, 20, 50, 100/130 amu can be selected using the span control.

OUTPUTS

X and Y output 0-10 volts

Maximum load = 1M Ω

MASS INDICATOR

Mass indication is by 2½ digit LED display, accurate to $\pm \frac{1}{2}$ amu; it is capable of reading the current mass number during chart scans and reads "00" in total pressure mode, "04" in leak detect mode. During fast scanning to oscilloscope mass indicated is the first mass of scan.

CABLE LENGTH

2 m standard between RF head and control unit. Up to 100 m available to order.

PEAK INTENSITY

Measurement displayed in torr with Faraday cup. Measured current in amps displayed with Multiplier detector.

4.0 OPERATION (See Fig 1a)

4.1 POWER

This is a rocker switch which switches on the control unit. It is a double pole switch and makes or breaks both live and neutral. The red LED is powered from the +5V supply and under some fault conditions may not indicate that power is applied to the unit.

4.2 EMISSION

This is a momentary action push button with a green LED indicating when the electron emission is stabilised. When pressed the filament is switched "on" and a few seconds later the green LED will light up to indicate correct operating conditions.

4.3 FILAMENT

This momentary contact push button selectes which of the two filaments are to be used. One of the two orange LED's are illuminated when current is flowing through either filament. If the remote head is disconnected or the filaments are open circuit neither LED will be lit. When the Emission button is pressed the green LED will flash momentarily with the conditions as described above.

4.4 PROTECT

When the momentary contact push button "PROTECT" is pressed the green LED will be lit arming the Protect circuit. If the pressure in the vacuum system rises to such a level that electron emission is reduced, or the output as indicated on the frontpanel meter exceeds Full Scale Deflection for about 0.2 seconds in either Total or Partial pressure modes or if the range is changed while in Total or the external trip contacts become open circuit the filament current will switch off and the EHT to the SEM will reduce to zero. The trip contacts will always trip the unit whether Protect is selected or not.

A red LED is lit when the trip is activated. To reset the trip Protect must be deselected, press the Protect button and the green LED will go out. Press the Emission button to reset the trip circuits (it will not reset the red LED if the external trip is open circuit). If the Emission button is pressed again the normal emission state will be resumed.

Note that emission will not switch on with Protect selected. Protect must be switched on after the green emission LED is lit. For normal operation the protect switch should be "off". It is used for protection when unattended, overnight for instance.

4.5 DEGAS

When the push button is pressed the power dissipated in the source increases in a controlled manner over a period of about 10 minutes when it will remain in a high dissipation state until either Degas is switched off by pressing the button again or, if the filaments are changed, the power will reset to a low level and ramp up once more. The approximate state of the ramp may be determined by noting the indication on the partial pressure meter, this indicates approximately the power dissipation on a 0-10 watts scale (disregard any exponent on X versions). Degas will only be effective if the Emission is switched on and stabilised before Degas is selected. Do not use protect. It is unadvisable to Degas the filaments for more than 30 minutes at full power, or with a vacuum system pressure in excess of 5×10^{-6} Torr.

4.6 RANGE - GENERAL

Every time the range switch is changed the Auto-zero operates and the signal drops to zero for approximately one second. If it has been on one gain for a long period of time some zero drift may become apparent. To re-zero the amplifier turn the switch momentarily to any adjacent range and back again.

If Total is being monitored on a continuous basis the control units timebase may be used to reset the zero periodically. The controls are set as follows:-

SCAN SPEED = 0.1 amu/sec
SPAN = MAX
SCAN/MANUAL = SCAN

Every time the scan does a retrace, (0.1 amu/sec only) the amplifier automatically has its zero reset. This may cause an apparent fault if the scan speed is set to the faster repetition rates when measuring Total, to stop this effect switch to MANUAL. Do not use Protect.

RANGE - F

This model has an analogue meter scaled 0-10 and 0-3. On a position such as 10^{-6} , the 0-10 scale should be used. If the meter pointer is at 2×10^{-6} Torr, say, then the range can be changed to next more sensitive position. In such a position (3×10^{-6}), the 0-3 scale should be used and the same peak as used previous example would point to "2" on the 0-3 scale.

RANGE - FX

This model has a digital readout with the exponent displayed i.e. 9.99-10.

Note that any reading above 10.00 must be treated with suspicion and the range changed accordingly as overrange is not explicit.

RANGE - D & DX

The operation on these models are basically the same as the F and FX except the output when using the multiplier detector is in Amps not Torr. The instrument can be calibrated manually to read in torr (see Chapter 1).

On Masstorr D use the analogue scale marked 0-10 for the range switch set to ● and scale 0-3 when the range switch is set to ○. The exponent value is shown in green for the Faraday detector and black if the multiplier detector is used. The line joining ● and ○ switch positions indicates that both positions relate to the exponent value printed close by. Therefore read appropriate scale (● or ○) to give, for example, 3×10^{-n} , where n is the exponent value.

4.7 THE MODE SWITCHES - PARTIAL, TOTAL, LEAK DETECT

The Masstorr will operate in any one of three modes. The 'normal' mode is PARTIAL where a mass spectrum may be obtained or just one gas component may be monitored. To obtain the total pressure in the vacuum system (as may be obtained from an ion gauge), TOTAL is selected. LEAK DETECT is essentially PARTIAL but with mass 4 (helium) preselected.

PARTIAL (PRESSURE)

Firstly make sure that the CURSOR BUTTON (if fitted) is out. Press PARTIAL and the digital display will indicate which mass number the analyser is tuned to. If the MANUAL/SCAN switch is set to MANUAL the required mass number may now be selected using the FIRST MASS control. Thus for water (H_2O), mass 18 would be tuned to and the range switch turned until an indication appears on scale on the meter. Fine tuning of the FIRST MASS control will now allow the peak top to be located.

To obtain a mass spectrum on an oscilloscope or chart recorder see under Scan Controls (Section 4.9).

TOTAL PRESSURE

To find the total pressure in the vacuum system, press TOTAL and then select the appropriate RANGE so that a meter deflection between 1 and 10 is observed.

The pressure is then read by taking the meter reading and multiplying it by the appropriate scale factor (for example 3.7×10^{-6} torr).

As an indication of the total mode 00 appears in the digital mass display.

LEAK DETECT (HELIUM)

Pressing this switch will cause the PARTIAL or TOTAL switch buttons to return to the 'out' position. The instrument is now tuned to helium.

To use the LEAK DETECT mode, select the highest sensitivity RANGE possible with the meter on-scale and select 1.0 amu/sec to minimise the noise on the output signal. Then, using a small jet of helium start probing around places on the vacuum system which are likely to leak (seals, feedthroughs, valves, welded joints for example). If the audible tone increases sharply in pitch, a leak has been found. For confirmation press the LEAK DETECT button again to reset the tone to a lower pitch except when the meter deflection is greater than full scale when you should select the next RANGE down and probe again with a smaller jet of helium and it should be possible to pin-point the leak with accuracy.

It will be noticed that the frequency of the tone that is heard may be reset independent of the meter deflection, which greatly facilitates the leak finding in the presence of a background signal which would otherwise be producing a continuous high frequency tone. The pitch will slowly reduce even though the meter deflection is constant. The tone generating circuit is designed to detect changes only.

To increase the sensitivity of leak detection it is sometimes useful to throttle the pumping system (for example with a baffle valve) to reduce the pumping speed.

DETECTOR SELECT (D & DX ONLY)

This switch selects which detector is in operation, Faraday or SEM (Secondary Electron Multiplier). With the switch out, the Faraday detector is used and the pressure meter displays the output in torr.

The multiplier detector is selected by pressing the switch in. The voltage supplied to the multiplier is controlled by the three turn potentiometer (SEM(KV)) adjacent to the meter, and can be adjusted in the range 500V to 3KV. The pressure meter indicates the multiplier output in amps. For long multiplier life it is important to keep the multiplier output below $1\mu\text{A}$ at all times and to operate at vacuum system pressures below 10^{-6} torr.

The multiplier detector can be calibrated to read in torr by comparison with a peak measured using the Faraday detector (see section 1.1). Note that when the detector switch is pressed the range switch must be changed to compensate the different detector plus amplifier gain employed (exponent changed by 10^2).

When the emission is off the multiplier is automatically deselected.

4.8 FIRST MASS CONTROL AND DIGITAL MASS DISPLAY

This control operates only in PARTIAL mode. In MANUAL, the FIRST MASS control selects the mass number to which the analyser is tuned. The digital mass display will show this number.

In SCAN, the FIRST MASS control selects the FIRST MASS, i.e. the starting point for the scan. When scan speeds above 10 amu/sec are selected the scan speeds are too fast to allow the digital mass display to display the 'current' mass number during a scan and so it reads FIRST MASS. If scan speeds of 0.1 and 1.0 amu/sec are selected the digital mass display shows the current mass number, that is the actual mass the analyser is tuned to any any one time.

4.9 SCAN CONTROLS - SCAN/MANUAL, SCAN SPEED, SPAN

To obtain a spectrum, it will first be necessary to connect either an oscilloscope or a chart recorder (response time 0.3 sec) to the appropriate socket, J2, on the rear panel. The cable supplied has two BNC plugs, one marked X and the other marked Y, these are to be connected to an oscilloscope with the X deflection set to 10V FSD and the Y set to 1 volt per division. The scope should have a bandwidth in excess of 1 MHz and preferably have a long persistence screen. The calibrated value of voltage per division is 10V FSD.

Only scan speeds of 0.1 and 1.0 amu/sec are suitable for use with a chart recorder, all may be used with an oscilloscope. The bandwidth, and hence noise, is reduced as the Scan Speeds are reduced, this relationship has been optimised at the factory.

Using the Faraday detector the two highest ranges, 10^{-9} and 10^{-10} are not fast enough to be scanned at rates exceeding 1.0 amu/sec. With the Multiplier detector the three highest ranges 10^{-10} , 10^{-11} and 10^{-12} will not scan faster than 10 amu/sec. Check that the Cursor button, if fitted, is out and press the Scan/Manual button in. This initiates the scan from First mass to First mass plus Span, for example if the First mass is set to 10 and the Span is set to 20 then the instrument will scan from mass 10 to mass 30, moving the first mass control to say 20 will cause the scan to be from 20 to 40.

It should be noted however, that if the last mass (first mass plus span) exceeds the maximum value for your model (100 or 130) the instrument will scan past MAX but may cause the RF generator to limit and no peaks will be obtained. If the RF generator limits the mass display will blank. To reset the RF press Total and reduce either the Span or First mass then reselect partial.

4.10 PEAK IDENTIFICATION AND CURSOR

There are two ways of determining the mass number of an unknown 'peak' in a spectrum when the spectrum is being observed on an oscilloscope.

The first method is to use FIRST MASS control to bring the peak to the left of the screen, when it becomes the first mass. The value is then read off the digital mass display.

The second method is to press CURSOR button and move the CURSOR control until a 'bright up' or intensified region is observed at the top of the unknown peak. The MASS position is then read off the digital mass display.

6.0 DESCRIPTION OF OPERATION OF ANALYSER

The Masstorr analyser has three main sections; the ion source, the quadrupole mass filter and the detector.

The materials used in construction are EN58E and EN34B stainless steels, alumina ceramic, 'Nilo-k' filament support wires and feedthrough pins, copper filament leads, thoriated iridium (Standard on F and FX) or a Tungsten filament (Standard on D and DX).

6.1 THE ION SOURCE

This is of the electron impact type and operates as follows:

The coiled filament is heated electrically. For thoriated iridium filaments, the heating current is about 2A. For a tungsten filament, the current is 3A. In general, we recommend the use of thoriated iridium filaments whenever operation at pressures in excess of 10^{-5} mbar is envisaged. For high vacuum application, tungsten filaments can be used. Normally, a Faraday (Masstorr F, FX) instrument will be fitted with thoriated iridium filaments and a multiplier instrument (Masstorr D, DX) will be fitted with tungsten filaments.

Electrons emitted by the filament are accelerated through a potential difference of 65V between the filament (-62V) and the source cage (+4.0V). The emission current is established by a feed back loop controlling the filament current. The electron energy inside the source cage is 65V which is optimum for ionizing most molecules likely to be found in a vacuum system. Normally one electron will be removed from the 'target' atom or molecule, but in some cases doubly charged ions may be formed by removing two electrons (simultaneously). The ions formed are at a potential of +4.0V with respect to ground and are extracted from the source cage region by a potential of about -50V on the focus plate. A three element lens is formed by the source plate (+4.0V), the focus plate (-50V F, -110V D) and the earth plate (0V). This lens focuses the ion beam down the quadrupole mass filter.

6.2 THE QUADRUPOLE MASS FILTER

The mass filter comprises four precision ground polished stainless steel rods aligned parallel at the correct spacing in an accurately ground alumina collar.

Opposite pairs of rods are electrically connected and to each pair is supplied a combination of RF and DC voltages, the phase of the RF potential and sign of the DC potential being opposite for the two pairs of rods.

Ions entering the electric field start oscillating in complex trajectories which are either stable or unstable depending on the voltages on the rods (both RF and DC) and on the mass to charge ratio of the ions. Ions in unstable trajectories will eventually collide with either the rods or the filter housing. Only those ions in stable trajectories will pass through the filter to reach the Faraday cup collector. The function of the mass filter is to separate the different mass to charge ratios present in the incoming ion beam. It is not a dispersive filter such as in an optical spectrometer. The only way to produce a spectrum is by scanning the RF and DC voltages (controlling the ratio) and recording the transmitted ion current as a function of these voltages (normally as a function of time). The transmitted mass charge ratio, normally referred to as m/e , is a linear function of the applied RF voltage.

A quadrupole mass spectrum is characterized by equal peak widths and resolution is usually defined in terms of % valley resolution. To determine resolution, find the height of the valley above the baseline between two adjacent peaks of equal height.

Two factors affect this valley resolution. The first is the RF to DC ratio (normally about 6:1). The second is the ion energy. Increasing the ion energy will decrease the time spent in the

quadrupole field by the ions, and hence reduce the separation of the peaks. Decreasing the ion energy will improve resolution at the expense of sensitivity. Masstorr is set to give a compromise of 10% valley resolution with high sensitivity.

6.3 THE FARADAY COLLECTOR

The Masstorr collector is a Faraday cup, screened from other potentials by an earth shield. A suppressor electrode is mounted just in front of the collector and is held at -110V. This prevents primary electrons (from the source) from reaching the collector and also repels back to the Faraday plate any secondary electrons formed by ion impact on it, thus eliminating possible errors in ion current measurement.

Further information on Quadrupole theory is available on technical Information Sheet 02.439. See also Bibliography.

6.4 THE SEM COLLECTOR

This is a multiplier mounted off-axis so that neutrals and photons from the hot filament are not detected. The output electrons are collected and conducted through the central pin of the vacuum feedthrough and finally to the amplifier. The multiplier is air stable and provided the output current is kept low and it is not operated above 10^{-5} torr it will have a long life expectancy.

ANHANG

Modifikation zur freien Einstellbarkeit der Elektronenenergie und des Emissionsstroms des MASSTORR 200 FX

Um frei wählbar die Elektronenenergie und den Emissionsstrom der Ionenquelle des Masstorr 200 DX einzustellen, mußten einige Modifikationen in der Steuereinheit vorgenommen werden (siehe beigefügte Skizzen). Die beiden Parameter lassen sich so unabhängig voneinander mittels zweier zusätzlich an der Rückseite angebrachter Potentiometer einstellen.

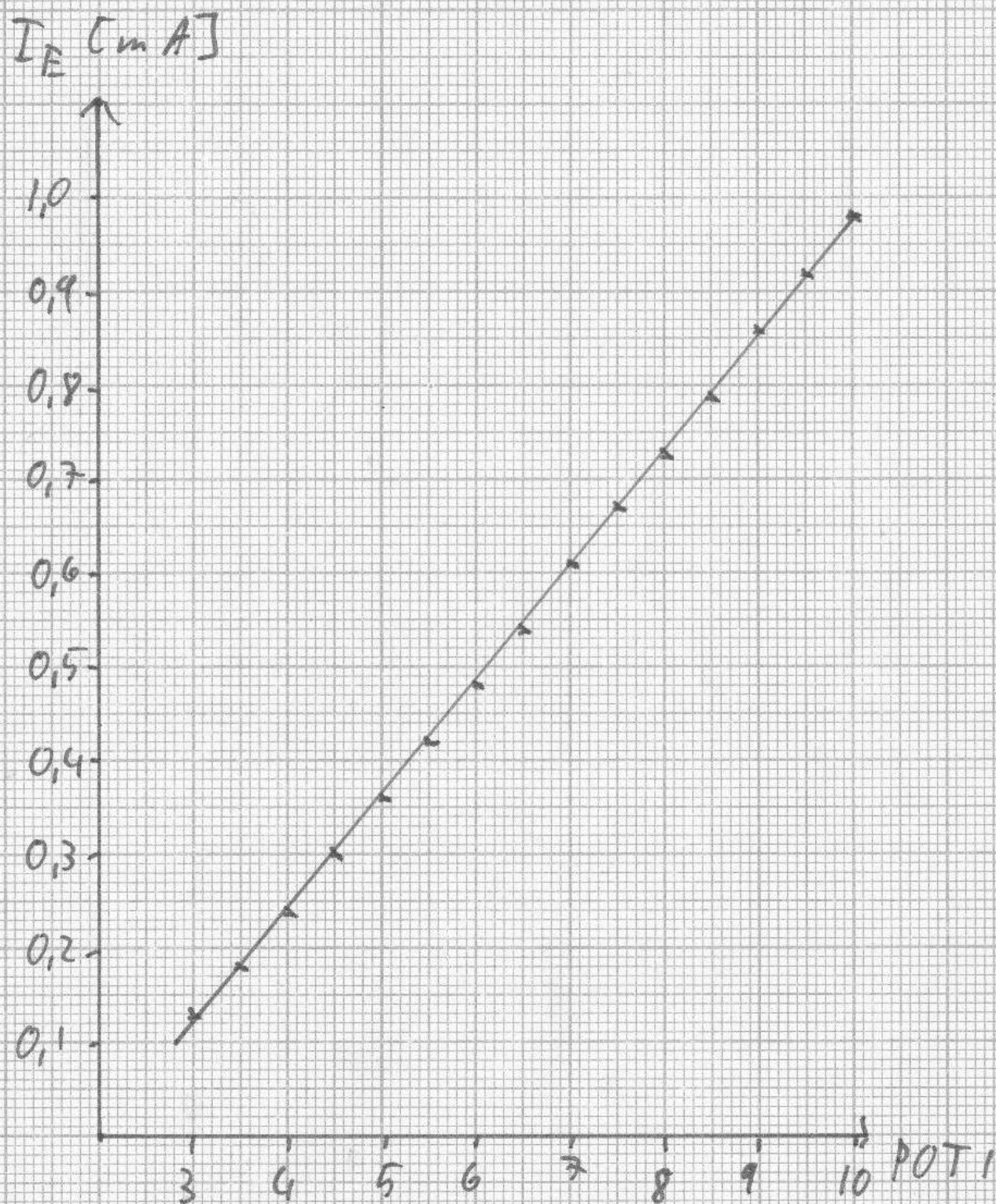
EMISSION

Die Emission (der Elektronenstrom zwischen Filament und Sourceelektrode) läßt sich mithilfe des an der Rückseite des Masstorrs angebrachten 'Emission'-Potentiometers zwischen ca 0.1 mA und 1.0 mA einstellen (siehe beigefügtes Diagramm).

ELEKTRONENENERGIE

Die Elektronenenergie (die Spannung zwischen Filament und Sourceelektrode) läßt sich mithilfe des ebenfalls an der Rückseite angebrachten 'Elektronenenergie'-Potentiometers einstellen. Der Spannungswert ist von ca 14 V bis 114 V frei einstellbar, wobei der Spannungswert der Anzeige des Potentiometers entspricht. In der Regel ist eine Spannung von etwa 30 V notwendig, damit der eingestellte Emissionsstrom erreicht wird. Wird der Emissionsstrom nicht erreicht, erlischt die grüne 'Emission'-LED an der Frontseite.

Emissionsstrom in Abhängigkeit von der Potentiometerstellung



Tabellen

Häufig vorkommende Stoffe und ihre Fingerprints

	Methan	Ammoniak	Wasser	Neon	Acetylen	Ethylen	Kohlenmonoxid	Stickstoff	Ethan	Stickstoffmonoxid	Methanol	Sauerstoff	Schwefelwasserstoff	Argon	Propen	Propan	Kohlendioxid	Distickstoffoxid	Acetaldehyd	Ethanol
m/e	16 CH ₄	17 NH ₃	18 H ₂ O	20 Ne	26 C ₂ H ₂	28 C ₂ H ₄	28 CO	28 N ₂	30 C ₂ H ₆	30 NO	32 CH ₃ O	32 O ₂	34 H ₂ S	40 Ar	42 C ₃ H ₆	44 C ₃ H ₈	44 CO ₂	44 N ₂ O	44 C ₂ H ₄ O	46 C ₂ H ₆ O
2	30		0.7										0.2							
12	24				2.5	2.1	4.5									0.4	6.0			
13	7.7				5.6	3.5										0.5	0.1			
14	18.6	2.2			0.2	6.3	0.6	7.2	3.4	7.5					3.9	2.5		12.9		
15	35.8	7.5							4.6	2.4					5.9	3.9		0.1		
16	100.0	80.0	1.1				0.9			1.5		11.4					8.5	5.0		
17	1.2	100.0	23.0																	
18		0.4	100.0																	
19			0.1								1.9									5.5
20			0.3	100.0											10.7					2.3
21				0.3																
22				9.9													1.2			
24					5.6	3.7														1.6
25					20.1	11.7			4.2							0.7			4.8	
26					100.0	62.3			23.0						11.3	7.6			9.1	8.3
27					2.8	64.8			33.3						38.4	37.9			4.5	23.9
28					0.2	100.0	100.0	100.0		6.4						59.1	11.4	10.8	2.7	6.9
29						2.2	1.1	0.8	21.7		64.7					100.0	0.1	0.1	100.0	23.4
30							0.2		26.2	100.0	0.8					2.1		31.1		6.0
31										0.4	100.0							0.1		100.0
32										0.2	66.7	100.0	44.4							
33											1.0	0.1	42.0							
34												0.4	100.0							
35													2.5							
36												4.2	0.3			0.4				
37															13.4	3.1				
38															0.1	20.3	4.9			
39																74.0	16.2			
40														100.0		29.0	2.8			
41																100.0	12.4		3.9	
42																69.6	5.1		9.2	2.9
43																	22.3		26.7	7.6
44																26.2	100.0	100.0	45.7	
45																0.8	1.3	0.7	34.4	
46																0.4	0.2		16.5	

Craig and Harden, Vacuum 16, 67 (1966) The Interpretation of Mass Spectra in Vacuum Measurement

Ch. Biguenet, Spectrométrie de masse. Index des spectres LE VIDE n° 159-160 p. 161-175 - Mai 1972.

"Compilation of Mass Spectral Data" by A. Cornu and R. Massot, published by Heyden & Son Limited, London.

[illegible]

RELATIVE SENSITIVITIES OF VARIOUS GASES COMPARED TO NITROGEN (1.0)

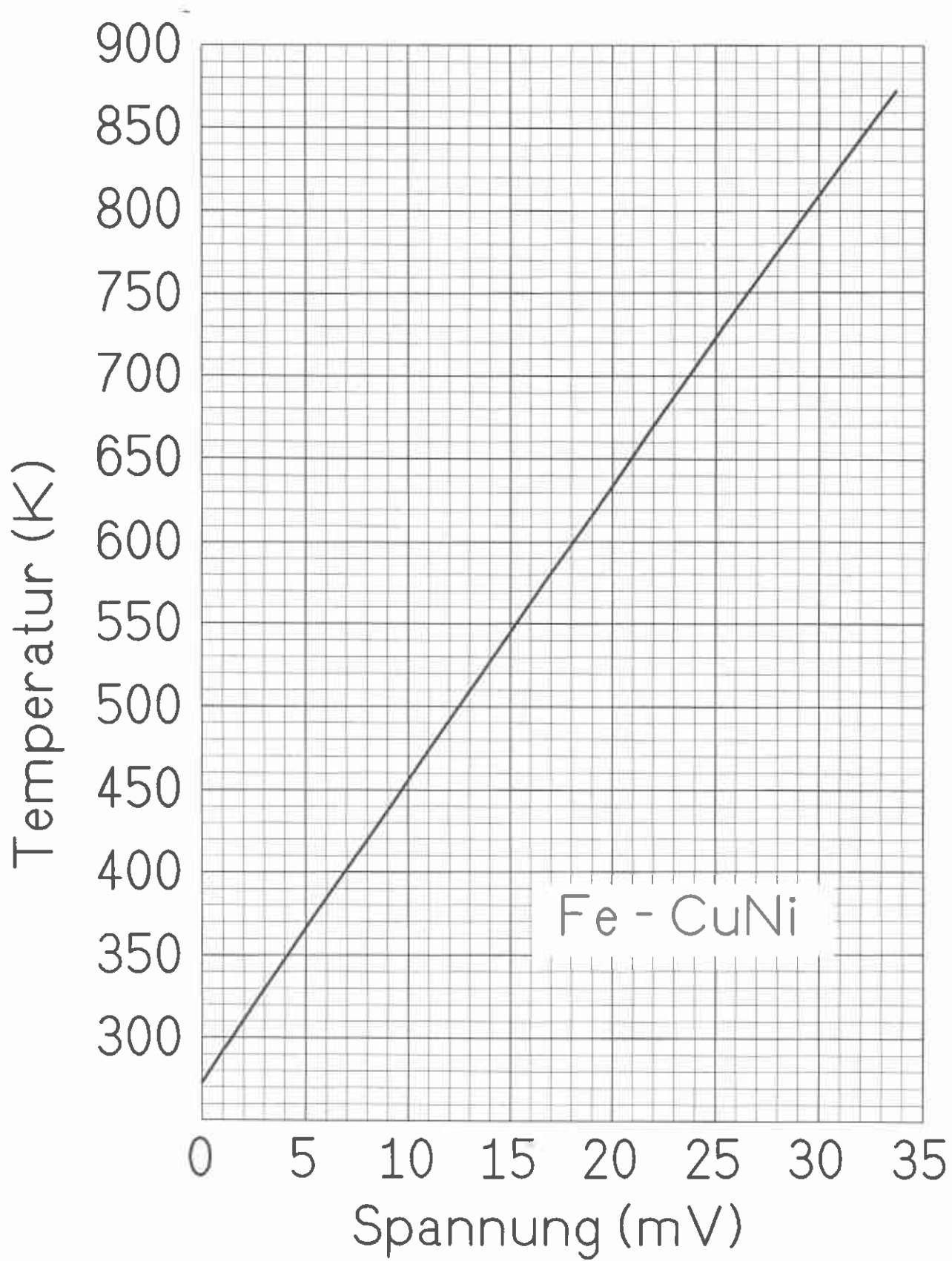
Gas	H ₂	He	CH ₄	H ₂ O	Ne	CO	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	Kr	Xe	Hg
Relative Sensitivity	0.7	0.23	1.08	1.17	0.24	1.09	1.00	0.62	1.16	0.9	0.8	1.56	1.3

The approximate total hydrocarbon partial pressure may be obtained by dividing the 43-peak by a relative sensitivity factor of 1.4 **

The approximate split of the 28-peak between nitrogen and carbon monoxide may be calculated using the 12 and 14 peaks, together with the cracking pattern data given in 01.611.

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

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



DISSOCIATION PRESSURE OF CALCIUM CARBONATE

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