

Fortgeschrittenenpraktikum

Tom Heinrich Guido Falk von Rudorff
Christian Lehmann (Tutor)

11. Dezember 2011 (Auswertung), 02. Dezember (Versuch)

1 Quadrupol-Massenspektrometer

Physikalische Grundlagen

Quadrupolpotential Das Quadrupolpotential errechnet sich aus

$$\varphi = \frac{\varphi_0}{2r_0^2}(x^2 - z^2) \quad (1.1)$$

und lässt sich durch vier an den Mitten der Seiten eines Quadrates mit der Kantenlänge $2r_0$ positionierte hyperbolische Elektroden erzeugen, von denen jeweils die gegenüberliegenden miteinander derart verbunden sind, dass das Potential der beiden Paare bei $+\varphi_0/2$ bzw. $-\varphi_0/2$ liegt.

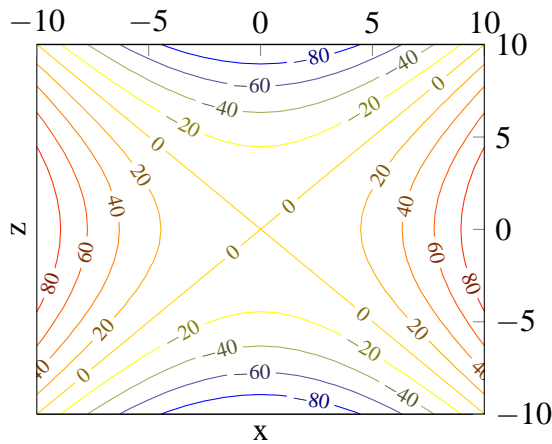


Abb. 1.1: Querschnitt durch ein Quadrupolpotential nach Glg. (1.1) in beliebigen Einheiten

Die x - z -Ebene steht senkrecht auf der zu den Elektroden parallelen Vorzugsrichtung der Ionen, die durch dieses Feld bewegt werden. Nach

$$E = -\text{grad } \varphi$$

gilt für das Feld E

$$E = \frac{\varphi_0}{r_0^2} \begin{pmatrix} -x \\ 0 \\ z \end{pmatrix}$$

Wegen

$$F = qE$$

wirkt die x -Komponente der Kraft F immer zur Achse hin, die z -Komponente jedoch von der

Achse weg. Im Folgenden wird eine Bahn als stabil bezeichnet, wenn Ionen der Ladung q die vier Elektroden, die in der Realität durch vier Stäbe genähert werden, auf der gesamten Länge $L \gg r_0$ durchfliegen können, ohne mit einer der Elektroden zu kollidieren. In der bisherigen Feldform wären nur die Bahnen auf der x -Achse stabil; dort würden die Ionen eine harmonische Schwingung in der x - y -Ebene durchführen. Legt man nun zusätzlich zum Gleichspannungspotential φ_0 , das durch die Spannung U_0 hervorgerufen wird, ein Wechspannungspotential φ_1 mit der Amplitude U_1 und der Frequenz ω an, so erhält man

$$\varphi = \frac{\varphi_0 + \varphi_1}{2r_0^2}(x^2 - z^2) = \frac{U_0 + U_1 \cos \omega t}{2r_0^2}(x^2 - z^2)$$

Die Bewegungsgleichungen lauten dann

$$\begin{aligned} m\ddot{x} &= -q \frac{\varphi_0 + \varphi_1}{r_0^2} x \\ m\ddot{y} &= 0 \\ m\ddot{z} &= q \frac{\varphi_0 + \varphi_1}{r_0^2} z \end{aligned}$$

Um diese Gleichungen zu lösen, werden sie in die Normalform der MATHIEUSchen Differentialgleichung

$$y'' + (a + 2b \cos 2x)y = 0$$

gebracht – hier unter Verwendung der Substitution

$$\tau = \frac{\omega t}{2} \Leftrightarrow \frac{d\tau}{dt} = \frac{\omega}{2}$$

exemplarisch für die x -Komponente gezeigt

$$m\ddot{x} = -q \frac{U_0 + U_1 \cos \omega t}{r_0^2} x$$

$$\Leftrightarrow m \frac{d^2 x}{dt^2} = -q \frac{U_0 + U_1 \cos 2\tau}{r_0^2} x$$

$$\Leftrightarrow m \frac{d^2 x}{d\tau^2} \frac{w^2}{4} = -q \frac{U_0 + U_1 \cos 2\tau}{r_0^2} x$$

Das lässt sich zusammenfassen zu

$$0 = \frac{d^2x}{d\tau^2} + \left(\frac{4qU_0}{m\omega^2r_0^2} + 2\frac{2qU_1}{m\omega^2r_0^2} \cos 2\tau \right) x \quad (1.2)$$

Das Ergebnis für die z -Komponente unterscheidet sich davon nur in einem Vorzeichen

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

mit den Parametern a und b

$$a = \frac{4qU_0}{m\omega^2r_0^2} \quad b = \frac{2qU_1}{m\omega^2r_0^2} \quad (1.3)$$

Aus a und b kann aufwändig der charakteristische Exponent μ errechnet werden, dessen Eigenschaften entscheiden, ob die Bahn stabil ist – also der Abstand von der Achse für alle t kleiner als r_0 bleibt. [2, 5]

Stabilitätsdiagramm Prüft man mittels des charakteristischen Exponenten die Trajektorien der Ionen auf Stabilität (\rightarrow Quadrupolpotential) und trägt das Ergebnis in Abhängigkeit von a und b in ein Diagramm ein, so erhält man das Stabilitätsdiagramm. Für den Versuch ist nur der stabile Bereich relevant, der schematisch in Abb. (1.2) eingezeichnet ist. Da der Bereich symmetrisch zur b -Achse ist, reicht es, den Teil für positive a darzustellen. Da man die beiden Spannungen, die a und b nach Glg. (1.2) beeinflussen, frei wählen kann, solange das Verhältnis

$$\frac{a}{b} = \frac{4qU_0}{m\omega^2r_0^2} \frac{m\omega^2r_0^2}{2qU_1} = \frac{2U_0}{U_1} \quad (1.4)$$

konstant bleibt, lassen sich die Massen – genauer die $\frac{q}{m}$ – einstellen, die durch die Elektroden gelangen.

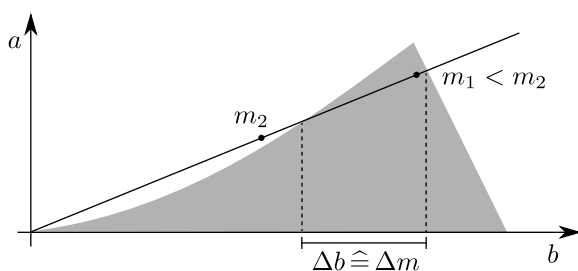


Abb. 1.2: schematisches Stabilitätsdiagramm mit Arbeitsgerade; der graue Bereich ist stabil; nach [1]

Erhöht man die Spannungen U_0 und U_1 um den Faktor s , dann muss nach Glg. (1.3) die Masse ebenfalls um den Faktor s erhöht werden, damit a und b konstant bleiben. Dieser Zusammenhang ist linear. Damit ergibt sich die Position der Massen m_1 und m_2 in Abb. (1.2).

Auflösungsvermögen Das Auflösungsvermögen ist definiert als der Quotient aus dem Messwert und dem Fehler des Messwerts – in diesem Fall also

$$d = \frac{m}{\Delta m}$$

Nach Abb. (1.2) und Glg. (1.3) kann Δm aus Δb bestimmt werden. Δb wiederum hängt von der Steigung der Arbeitsgeraden nach Glg. (1.4) ab: je größer die Steigung, desto kleiner Δb und damit auch Δm . Behält man das Verhältnis von a zu b bei, so ändert sich das Auflösungsvermögen nicht, wenn der Absolutwert von m verändert wird, da dann Δb unverändert bleibt.

Ionisationspotential Eine weitere Hilfe bei der Analyse der Messdaten kann die Ionisationsenergie sein. Das ist die Energie, die ein Elektron mindestens aufbringen muss, wenn es das n -te Elektron aus einem Atom oder Molekül auslösen soll. Diese Energie ist sowohl von n als auch vom Material abhängig und ist typischerweise einige Elektronenvolt groß. Die Elektronen können maximal die kinetische Energie

$$E = qU_B \quad (1.5)$$

durch das Durchlaufen des Feldes mit der Beschleunigungsspannung U_B erhalten. Im Spektrum können demnach keine Ionen auftreten, deren Ionisationspotential größer als die maximale kinetische Energie der Elektronen ist.

Ionenquelle Die Elektronen, die aus einer Glühkathode emittiert werden, können zunächst durch einen WEHNELT-Zylinder auf einen Strahl reduziert werden. Dieser Elektronenstrahl trifft dann auf die Moleküle des zu untersuchenden Gases und ionisiert diese durch Elektronenstoß, sollte die Energie zur Überwindung des \rightarrow Ionisationspotentials ausreichen, woraufhin die Ionen durch eine gegenüberliegende Öffnung austreten und zumindest in diesem Versuch auf die Stäbe des Massenspektrometers

auftreffen. Im Zusammenspiel wird dieser Aufbau Ionenquelle genannt.

Zerfallsketten Durch die Ionisierung in der →Ionenquelle können die Ionen auch zerfallen,

Aufbau

Die Pumpen waren zu Versuchsbeginn bereits eingeschaltet und korrekt mit der restlichen Anlage verbunden, so dass vorbereitend nur der Heizdraht eingeschaltet werden musste. Dadurch lösen sich an den Heizdraht angelegte Atome und Moleküle, sodass der Druck im Rezipienten steigt. Nach etwa 30 Minuten ist der Druck wieder auf den Ursprungswert gesunken. Die Verbindung zum Computer, der die Ansteuerung über- und die Messdaten aufnahm, war bereits hergestellt. Die Spannungen wurden entsprechend den Vorgaben des Skripts auf

$$U_{FR} = (112,95 \pm 0,05) \text{ V}$$

$$U_{KA} = (29,458 \pm 0,1) \text{ mV}$$

$$U_{FA} = (106,06 \pm 0,05) \text{ V}$$

eingestellt. Bei den Fehlerangaben handelt es sich um Schätzwerte, da keine Fehler für die Messgeräte spezifiziert waren. Alle Fehlerangaben werden im Folgenden nach der

Durchführung

Restgasmessung

Am Steuerungsgerät wurde der Hebel *resolution* auf „CAL“ gestellt. Die Kalibrierung zum Finden der richtigen Verstärkereinstellung erfolgte durch die Aufnahme einer Messreihe durch den Computer. Die dafür verwendeten Einstellungen sind in Tab. (1.1) aufgelistet. Dabei gibt die Verstärkung eine Skalierung des Messbereichs an. Der Computer durchfährt den Bereich „Massen“ in der angegebenen Schrittweite und nimmt die Daten für jeden Kanal für die Dauer der Messzeit auf.

Im Folgenden werden der Übersichtlichkeit halber bei Einstellungen nur Änderungen ge-

sodass Molekülteile durch das Massenspektrometer nachgewiesen werden. Allerdings können andere $\frac{m}{q}$ -Verhältnisse auch auf das Vorkommen von Isotopen zurückzuführen sein.

GAUSSSchen Fehlerfortpflanzung in die Berechnung einfließen – andernfalls sind sie entsprechend gekennzeichnet. U_{KA} gibt dabei das Nullniveau für die aus dem Heizdraht austretenden Elektronen vor, die dann mit U_{FR} in den Formationsraum beschleunigt werden und nach Durchlaufen desselben auf U_{FA} abgebremst werden.

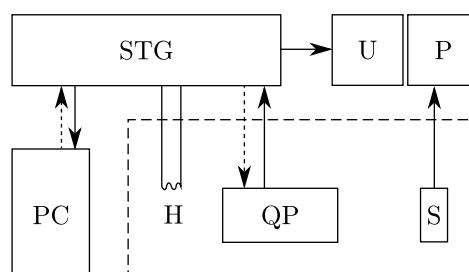


Abb. 1.3: Versuchsaufbau mit Computer (PC), Steuerungsgerät der Firma Balzers (STG), Filament (H), Quadrupol (QP), Manometer (P) und dessen Sonde S sowie Voltmeter U; der gestrichelte Kasten ist der Rezipient, durchgezogene Pfeile stehen für Messdaten, gestrichelte für die Steuerungsrichtung

genüber den Daten in der nachstehenden Tabelle (1.1) aufgeführt. Der Testdurchlauf, dessen Daten in Abb. (1.4) aufgezeichnet sind, ergab ein Maximum bei $m/q = 18$, auf das das Massenspektrometer durch den Computer wieder eingestellt wurde. Über die Anzeige am Steuerungsgerät wurde festgestellt, dass die nächstmögliche empfindlichere Einstellung der Verstärkung 10^{-11} zu einem Übersteuern des Messgeräts an der Stelle des Maximums geführt hätte. Damit ist die Kalibrierungsmessung schon der Messdurchlauf für das Restgas.

Bei dieser, sowie allen folgenden Darstellungen von Messdaten wurde die y-Achse – also die

relativen Häufigkeiten – invertiert und das Nullniveau angepasst.

Name	Einstellung
Verstärkung	10^{-10}
Massen	0-100
Schrittweite	0,1
Messzeit	100 ms

Tab. 1.1: Grundeinstellungen der Messdatenaufnahme

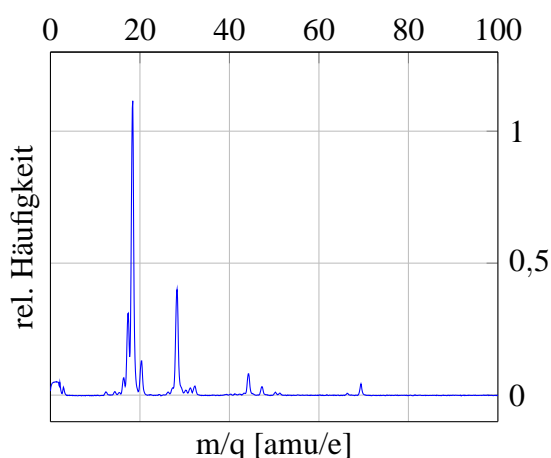


Abb. 1.4: Messergebnisse Restgas bei einem Druck von $2,9 \cdot 10^{-7}$ mbar

Die Verbindung der Messpunkte zu Linien ist nicht als Interpolation oder gar als kontinuierliche Messung zu verstehen, sondern wird nur zur besseren Übersichtlichkeit des Diagramms verwendet.

Die Normierung auf den Druck erfolgt bei der Auswertung, indem der im Rezipienten gemessene Druck gemäß dem Anteil der relativen Häufigkeit an der Summe der relativen Häufigkeiten aller Peaks aufgeteilt wird, sodass die Partialdrücke bestimmt werden können. Dabei werden nur die Peaks aus dem Spektrum berücksichtigt, die mindestens doppelt so hoch sind wie ihr Umfeld. Damit wird das Rauschen der Daten nicht mehr berücksichtigt.

Die abgelesenen Peaks (eingetragen ist die Position des Maximums) sind zusammen mit dem jeweiligen Partialdruck und den zugeordneten Ionen in Tab. (1.2) aufgeführt. Die Dezimalstellen für das Verhältnis amu/e wurden zur

Interpretation gerundet. Das Vorkommen von Wasser wird gleich durch zwei Peaks nahegelegt: das Verhältnis der relativen Intensitäten entspricht ungefähr dem Auftreten von Bruchstückionen von Wasser nach [3]. Ebenso war zu erwarten, dass sich Reste von Argon und Bruchstücke von Aceton sowie Ethanol aus vorherigen Versuchen finden.

Aus der Umgebungsluft, die auch Gegenstand eines Teilversuches sein wird, müssten noch Sauerstoff und Stickstoff nachzuweisen sein, wobei auffällt, dass zwar das Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff in etwa dem der Umgebungsluft entspricht, jedoch die (je zwei) Bruchstücke von Sauerstoff und Stickstoff zueinander nicht das Verhältnis aus [3] aufweisen. Da diese Abweichung z.B. bei Sauerstoff sehr erheblich ist, liegt nahe, dass das Restgas nicht einfach nur aus einer Mischung der ganzen in vorigen Versuchen verwendeten Gase besteht. Ebenso haben die Versuchsbedingungen wie die Anlage einen Einfluss auf die Verhältnisse.

Das mit einem Fragezeichen gekennzeichnete Aceton-Bruchstück ist deshalb zweifelhaft, weil die Identifizierung nur auf dem Vorwissen beruht, dass schonmal Aceton im Rezipienten war. Erstaunlicherweise lässt sich keines der anderen nach [3] auftretenden Bruchstückionen nachweisen und auch Aceton selbst nicht. Daher ist es wahrscheinlicher, dass diese Ionen Bruchstücke von Ethanol sind – auch, wenn dann das Verhältnis der relativen Häufigkeit nicht den Literaturangaben entspricht. Bei den anderen Tabellen werden nur die Ionen aufgeführt, für die auch das Mutterion nachgewiesen werden kann – sonst würde die Liste inhaltlich wenig hilfreich sein.

Die Existenz von Kohlenstoffdioxid im Restgas wird auch von zwei Werten gestützt, deren Verhältnis in etwa den theoretischen Werten entspricht, allerdings ist der Anteil von Kohlenstoffdioxid in der Luft bei weitem nicht so hoch wie im Restgas. Die unterschiedlichen relativen Häufigkeiten könnten auch darauf zurückzuführen sein, dass sich einige der Verbindungen besser an dem Heizdraht anlagern können und somit von den Pumpen erst später, nämlich beim Aufheizen des Filaments, entfernt werden könnten.

m/q	p_g	Ionen
2,9	3,8	–
12,4	1,6	CO ₂ (B)
14,4	1,7	N ₂ (B)
15,4	1,3	Aceton (B) ?, Ethanol (B) NO, NH ₃
16,4	8,2	O ₂ (B)
17,4	38,4	H ₂ O (B)
18,4	137,7	H ₂ O
20,4	16,1	Ar (B)
28,3	49,5	N ₂
30,3	2,3	Ethanol (B)
31,3	3,4	Ethanol
32,3	4,3	O ₂
44,3	9,0	CO ₂ , Ethanol (B)
47,3	4,0	–
50,2	1,3	–
51,3	1,0	–
66,4	0,9	–
69,4	5,4	–
alle	290	Summe

Tab. 1.2: Peaks Restgas; Bruchstücke sind mit „B“ gekennzeichnet; nur die erste Spalte wurde gemessen; p_g ist der Partialdruck in 10^{-9} mbar, m/q wird in amu/e angegeben

Aceton

Das Verfahren für die Messung der vier Gase bzw. Gasmische ist bei jedem Messvorgang gleich. Unterschiedlich sind – neben offensichtlichen Punkten wie den Zuleitungen und den Ventilen, auf die hier nicht weiter eingegangen wird – die Drücke, die dabei gemessen wurden. Vor dem Dosierventil, durch das die Gase in den Rezipienten gelangen, war noch ein Manometer angebracht, das hier jedoch nur qualitativ genutzt wurde, um festzustellen, ob aus den Gasflaschen Gas in die Zuleitungen strömt.

Bei einem Druck im Rezipienten von $5,2 \cdot 10^{-6}$ mbar, der durch das Dosierventil eingestellt wurde, ergab sich für Aceton die Messkurve in Abb. (1.5).

Um die Qualität der Messergebnisse einschätzen zu können, wurde jede Messreihe zweimal hintereinander aufgenommen.

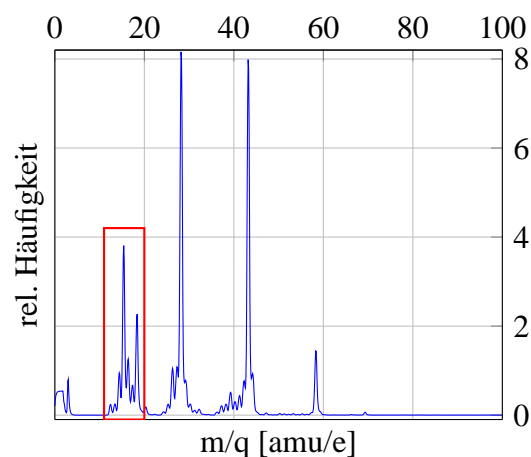


Abb. 1.5: Messergebnisse Aceton bei einem Druck von $5,2 \cdot 10^{-6}$ mbar; der in Abb. (1.6) vergrößerte Ausschnitt ist rot markiert

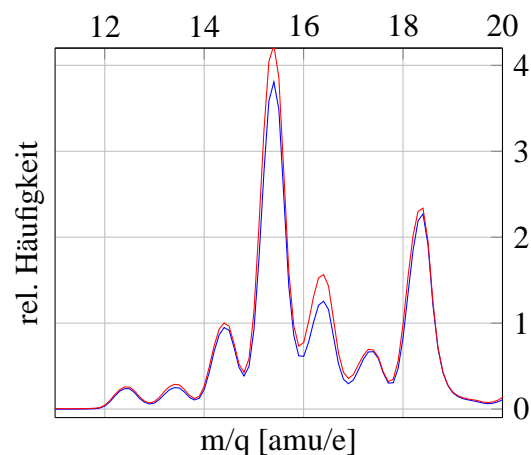


Abb. 1.6: Messergebnisse Aceton für zwei Messreihen bei einem Druck von $5,2 \cdot 10^{-6}$ mbar; Ausschnitt

Dabei hat sich generell gezeigt, dass die Positionen und Formen der Peaks sehr gut reproduzierbar gemessen werden, und dass sich nur geringfügige Unterschiede in der Höhe der Peaks ergeben, die darauf zurückzuführen sind, dass das Gleichgewicht zwischen den Pumpen und dem Dosierventil, das nötig wäre, um den Druck im Rezipienten längerfristig konstant zu halten, nicht perfekt erreicht wurde. Desweiteren ergibt sich aufgrund der geringen Teilchenzahl eine statistische Schwankung der relativen Intensitäten, die entweder durch mehrere Messdurchläufe oder durch eine längere Messzeit pro Kanal berücksichtigt werden könnte. Zur Veranschaulichung der Präzision wird nur bei der Aceton-

messung ein Ausschnitt vergrößert in Abb. (1.6) wiedergegeben – die Abweichungen bei den anderen Messungen sind ähnlich gering und werden daher nicht visualisiert.

Die Peaks aus Abb. (1.5) sind in Tab. (1.3) mit Partialdrücken und den jeweiligen Ionen versehen. Die Zuordnung folgt weitestgehend den Angaben der Tabelle aus [3]; bemerkenswert ist jedoch der Peak bei 28 amu/e, der nur zu einigen Prozent durch Bruchstücke von Aceton erklärt werden kann. Theoretisch würde dieser Peak auf eine Verunreinigung mit Stickstoff hinweisen,

m/q	p_g	Ionen
2,9	11,3	–
12,4	3,6	–
13,4	3,7	–
14,4	14,3	Aceton (B)
15,4	57,2	Aceton (B)
16,4	18,9	–
17,4	10,0	H ₂ O (B)
18,4	34,1	H ₂ O
20,4	2,7	Ar (B)
25,3	3,7	–
26,3	15,8	Aceton (B)
27,3	16,3	Aceton (B)
28,3	120,5	Aceton (B) N ₂ , CO ₂
29,3	11,5	Aceton (B)
30,3	3,7	–
32,3	2,0	–
37,3	3,1	Aceton (B)
38,3	3,7	Aceton (B)
39,3	7,7	Aceton (B)
40,3	4,5	Ar
41,3	6,6	Aceton (B)
42,3	11,5	Aceton (B)
43,3	117,3	Aceton
44,2	14,0	–
58,4	21,5	–
69,4	1,0	–
alle	520	Summe

Tab. 1.3: Peaks Aceton; Bruchstücke sind mit „B“ gekennzeichnet; nur die erste Spalte wurde gemessen; p_g ist der Partialdruck in 10^{-8} mbar, m/q wird in amu/e angegeben

aber die Intensität ist dennoch viel zu hoch, weil sie selbst die des Aceton bei 43 amu/e übersteigt. Die Argon-Konzentration ist sehr gering und wohl auf Reste zurückzuführen, das Wasser dürfte aus der Aceton-Probe stammen, da Aceton mit Wasser verunreinigt gelagert wird. Die Peaks mit einem hohen Wert für amu/e sind ebenfalls nicht gut zu erklären, weil entweder keine Gase dieser Zahlen vorhanden sein sollten, oder aber ganzzahlige Teiler derselben auf mehrfach ionisierte Gase führen würden, deren einfach ionisierte Form kaum nachweisbar war. Abgesehen von diesen Ausnahmen wird das Massenspektrum gut durch die Verteilung nach o.a. Literaturangaben beschrieben. Die Bruchstücke kommen dadurch zustande, dass mehr Energie auf das Molekül übertragen wird, als zur Ionisation allein notwendig wäre und dadurch eine Dissoziation ermöglicht wird. Je komplexer das Molekül, desto mehr Bindungen können aufbrechen und desto mehr verschiedene Bruchstücke sind denkbar.

Die Molekülteile können jeweils wiederum mehrfach ionisiert werden, sodass sich die Verhältnisse der relativen Häufigkeiten der Bruchstückionen für die Zuordnung der Peaks ändern können.

Ethanol

Im Vergleich zum vorangehenden Versuch war es hier noch notwendig, die Verstärkereinstellung zu ändern, da sonst Sättigung aufgetreten wäre. Die Messreihe in Abb. (1.7) wurde mit einer Einstellung von 10^{-9} aufgenommen.

Der Peak bei 30 amu/e sollte nach [3] zwar vorhanden sein, aber er erfüllt das o.a. Kriterium für diese Auswertung nicht, auch wenn dort der Messwert nicht nahe Null ist. Deutlich sichtbar ist auch hier – wie bei der vorigen Messung – der Peak bei 28 amu/e, der deutlich stärker als erwartet ausfällt, was vermutlich auf denselben systematischen anlagenspezifischen Fehler zurückzuführen ist. Die einzigen nennenswerten Peaks, die nicht durch die erwarteten Bruchstückionen erklärt werden können, sind die bei 3 und 16 amu/e.

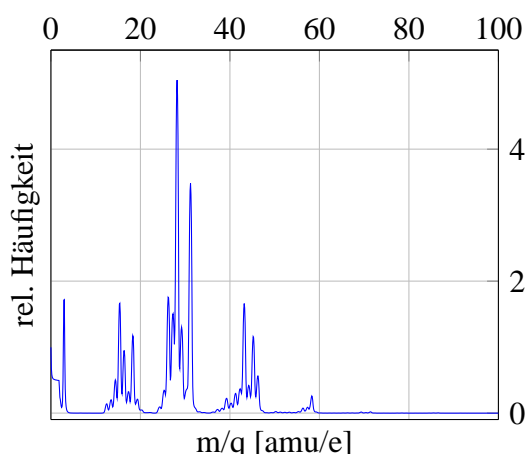


Abb. 1.7: Messergebnisse Ethanol bei einem Druck von $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar

m/q	p_g	Ionen
2,9	33,8	–
12,4	2,8	Ethanol (B)
13,4	4,0	Ethanol (B)
14,4	9,9	Ethanol (B)
15,4	32,8	Ethanol (B)
16,4	18,7	–
17,4	6,4	H ₂ O (B)
18,3	23,1	H ₂ O
19,3	4,2	–
25,3	6,3	Ethanol (B)
26,3	34,4	Ethanol (B)
27,3	29,7	Ethanol (B)
28,2	99,5	Ethanol (B)
29,2	25,7	Ethanol (B)
31,2	68,6	Ethanol
39,3	4,4	–
40,2	2,9	–
41,3	5,9	–
42,3	7,3	Ethanol (B)
43,2	32,7	Ethanol (B)
44,2	8,3	Ethanol (B)
45,2	22,6	Ethanol (B)
46,2	11,1	Ethanol (B)
58,3	5,1	–
alle	500	Summe

Tab. 1.4: Peaks Ethanol; Bruchstücke sind mit „B“ gekennzeichnet; nur die erste Spalte wurde gemessen; p_g ist der Partialdruck in 10^{-7} mbar, m/q wird in amu/e angegeben

Von den hier verwendeten Gasen könnte nur Sauerstoff oder Kohlenstoffdioxid über Bruchstücke den Peak bei 16 amu/e herbeiführen, aber keine der beiden Verbindungen konnte in der Ursprungsform nachgewiesen werden. Der Rest der in Tab. (1.7) aufgeführten Peaks lässt sich – auch weitestgehend in den dort angegebenen Verhältnissen – über die Bruchstücke von Ethanol nach [3] erklären.

Argon

Die Messung für Argon ergab die in Abb. (1.8) eingezeichneten und in Tab. (1.5) gelisteten Peaks. Die Einstellungen waren genauso wie beim vorigen Versuch.

Insgesamt ist bei den Daten zu beobachten, dass das Argon-Massenspektrum deutlich ruhiger als die anderen Messreihen erscheint und dementsprechend auch weniger Peaks aufweist. Obwohl auch hier der Peak bei 28 amu/e deutlich ausgeprägt ist, dominiert er im Gegensatz zu den anderen Messungen nicht das Spektrum. Das könnte daran liegen, dass Argon gasförmig, Ethanol und Aceton hingegen flüssig aufbewahrt werden und somit für eine höhere Konzentration an dem zu messenden Gas bei den Flüssigkeiten länger gewartet werden müsste, bis sie hinreichend stark verdampft sind. In dem unterschiedlichen Aggregatzustand der gelagerten Proben dürfte auch eine weitere Beobachtung begründet liegen: das Manometer, das den Druck innerhalb der Zuleitungen vor dem Dosierventil gemessen hat, zeigte nach Öffnung des Ventils vor der Argonflasche – im Übrigen genau wie beim Zuleiten der Raumluft in das System – einen leichten Überdruck von 0,05 bar an, obwohl sonst bei den anderen Teilversuchen ein Unterdruck von -0,28 bar (Ethanol) bzw. -0,1 bar (Aceton) an dieser Stelle gemessen wurde.

Spuren von Ethanol sind noch von der vorigen Messung vorhanden – genau wie der omnipräsente Wasseranteil, der nur durch Heizen [4] des Rezipienten weiter gesenkt werden könnte. Allerdings würde damit auch zumindest kurzfristig der Stickstoffanteil, der vermutlich für den Peak bei 28 amu/e verantwortlich ist, deutlich erhöht werden.

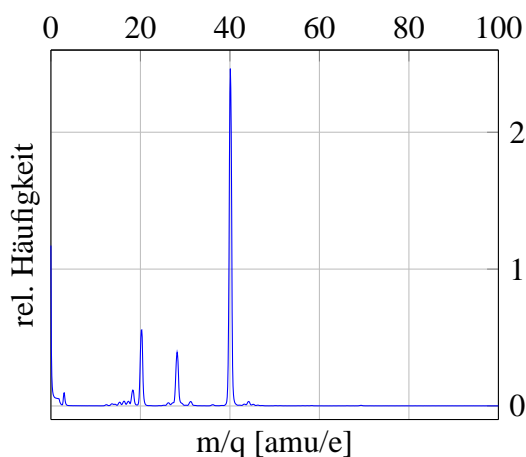


Abb. 1.8: Messergebnisse Argon bei einem Druck von $5,1 \cdot 10^{-6}$ mbar

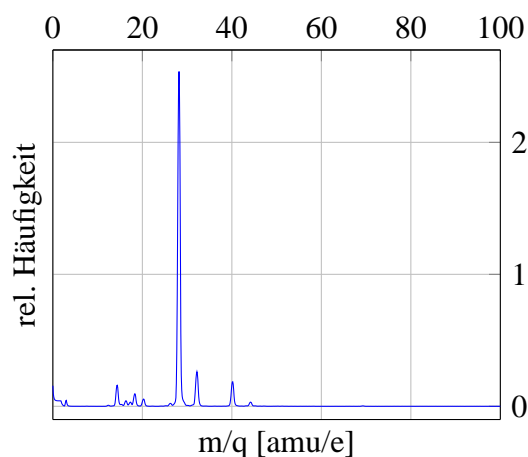


Abb. 1.9: Messergebnisse Luft bei einem Druck von $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar

m/q	p_g	Ionen
3	13,2	–
16,3	4,7	H ₂ O (B)
17,3	4,7	H ₂ O (B)
18	8,8	H ₂ O
20,2	76,9	Ar (B)
28,2	54,4	–
31,2	4,4	Ethanol
40,1	342,9	Ar
alle	510	Summe

Tab. 1.5: Peaks Argon; Bruchstücke sind mit „B“ gekennzeichnet; nur die erste Spalte wurde gemessen; p_g ist der Partialdruck in 10^{-8} mbar, m/q wird in amu/e angegeben

m/q	p_g	Ionen
3	6,5	–
14,4	23,2	N ₂ (B)
16,3	6,1	H ₂ O (B), O ₂ (B)
17,3	4,6	H ₂ O (B)
18,3	13,8	H ₂ O
20,3	8,0	Ar (B)
28,2	368,2	N ₂
32,2	38,0	O ₂
40,2	27,0	Ar
44,2	4,6	CO ₂
alle	500	Summe

Tab. 1.6: Peaks Luft; Bruchstücke sind mit „B“ gekennzeichnet; nur die erste Spalte wurde gemessen; p_g ist der Partialdruck in 10^{-8} mbar, m/q wird in amu/e angegeben

Luft

Die letzte Messung dieser Reihe erfolgte mit Raumluft. Es ist davon auszugehen, dass die Zusammensetzung der Raumluft im Wesentlichen der von normaler Luft folgt; der Einfluss der Anwesenden, die durch Atmung den Sauerstoffanteil reduzieren und dafür die Luftfeuchtigkeit erhöhen, dürfte aufgrund der geringen Aufenthaltsdauer minimal sein. Während der Anteil von Stickstoff mit etwa 78% dem an normaler Luft entspricht, ist Sauerstoff mit 8% etwa 13 Prozentpunkte unter dem Soll. Dafür sind die Gase Argon und Kohlenstoffdioxid deutlich häufiger als erwartet.

Allerdings wird üblicherweise bei Prozentangaben die Luftfeuchtigkeit ausgeklammert, sodass die Prozentzahlen ohne den gemessenen Wasseranteil berücksichtigt werden müssten. Das ändert jedoch in diesem Fall nichts an der qualitativen Aussage, dass der Stickstoffanteil in etwa stimmt, dafür zuwenig Sauerstoff und zuviel Spurengase gemessen wurden.

Die Daten sind in Abb. (1.9) eingezeichnet und die Peaks in Tab. (1.6) ausgewertet.

Auflösungsvermögen

Zuerst soll gezeigt werden, dass das Auflösungsvermögen d in etwa konstant bleibt, wenn man das erlaubte Massen-Ladungsverhältnis ändert. Das gilt natürlich nur, solange das Verhältnis a/b konstant bleibt, da sich sonst die Steigung der Gerade in Abb. (1.2) ändert und somit auch der dort bezeichnete Bereich Δb variiert. Die beiden Schnittpunkte der Arbeitsgeraden mit den Grenzen des Stabilitätsbereiches seien b_1 und b_2 mit $b_1 < b_2$. Der Ausdruck

$$b = \frac{2qU_1}{m\omega^2 r_0^2}$$

wird nun dahingehend vereinfacht, dass die Spannung als konstant angenommen und zusammen mit den anderen Konstanten in einer neuen mit dem Bezeichner φ zusammengefasst wird. Nun gilt

$$b = \frac{\varphi}{m}$$

Für den Massenbereich Δm , der mit Δb korrespondiert, gilt nun

$$\Delta m = \frac{\varphi}{b_1} - \frac{\varphi}{b_2}$$

Bei den realen Messdaten entspricht diese Definition von Δm der gesamten Peakbreite. Die gewünschte Masse sei näherungsweise in der Mitte dieses Bereiches. Dann gilt

$$m = \frac{2\varphi}{b_1 + b_2}$$

Diese Gleichungen können nun zusammengeführt werden:

$$\begin{aligned} \frac{m}{\Delta m} &= \frac{2\varphi}{(b_1 + b_2)\left(\frac{\varphi}{b_1} - \frac{\varphi}{b_2}\right)} \\ &= \frac{2}{\frac{b_1 + b_2}{b_1} - \frac{b_1 + b_2}{b_2}} \\ &= \frac{2}{\frac{b_2}{b_1} - \frac{b_1}{b_2}} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Das Ergebnis ist von φ unabhängig, sodass die Spannung U_1 wieder beliebig variiert werden kann – immer unter der Maßgabe, dass der Parameter a entsprechend angepasst wird. Diese

Form ist auch plausibel, wie man sich leicht klar machen kann: bringt man b_1 und b_2 durch eine passende Wahl von a/b nahe beisammen, so vergrößert sich d , andernfalls wird d kleiner. Unter den o.a. Näherungen für die Positionen und Definitionen ergibt sich somit

$$d = \frac{m}{\Delta m} \simeq \text{const.} \quad (1.7)$$

Diese Näherung kann nun anhand der Messungen überprüft werden. Dazu wurden mehrere Durchläufe mit der Einstellung „VAR“ für *resolution* aufgenommen, bei denen die Auflösung in beliebigen Einheiten von zwei bis sechs variiert wurde. Die Messdaten sind mit gegenüber den ersten Messreihen veränderten Parametern aufgenommen worden, die in Tab. (1.7) aufgeführt sind. Kontrollmessungen wurden wegen der hohen Genauigkeit der ersten Messreihen nicht mehr aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. (1.10) eingetragen.

Name	Einstellung
Verstärkung	10^{-10}
Massen	0-50
Schrittweite	0,1
Messzeit	200 ms

Tab. 1.7: Grundeinstellungen der Messdatenaufnahme für den zweiten Versuchsteil

Im Diagramm ist deutlich zu erkennen, dass mit steigendem m auch die Auflösung steigt, aber Δm kleiner wird. Auch ist durch die Normierung sichtbar, dass sich die relativen Intensitäten der Peaks zueinander verändern. Besonders deutlich ist das bei dem Peak um 12 amu/e und dem um 38 amu/e erkennbar. Um eine etwaige Linearität der Auflösungsvermögens d zu untersuchen, wird Δm über m für die den größten Peak „A“ und den zweitgrößten Peak „B“ aufgetragen. Dabei wird m als der Wert angenommen, für den die Kurve lokal maximal ist und Δm wird als Breite des Peaks bei halber Höhe des Maximums bestimmt.

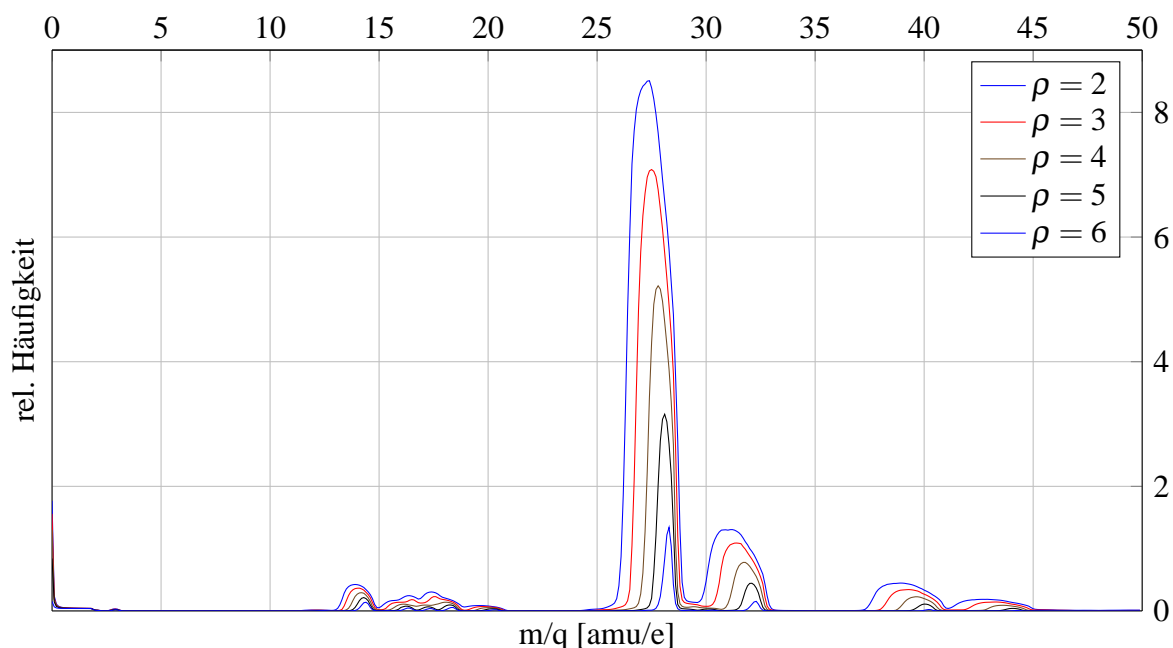


Abb. 1.10: Messergebnisse Luft für verschiedene Auflösungseinstellungen ρ bei einem Druck von $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar

Andere Definitionen würden nur das Verhältnis d ändern, nicht aber das Linearitätsverhalten. Die Ergebnisse sind in Abb. (1.12) eingezeichnet und in Tab. (1.8) aufgelistet. Der Ablesefehler für den relativen Fehler wurde zu 0,1 amu/e geschätzt. Der Fehler für m ist nach den bisherigen Ergebnissen vernachlässigbar klein. Dieses Diagramm lässt erkennen, dass die Ergebnisse näherungsweise linear sind. Anwendung linearer Regression ergibt ein Bestimmtheitsmaß von

$$R_A^2 = 0,972$$

bzw.

$$R_B^2 = 0,985$$

Allerdings ist die Datenbasis mit fünf Messpunkten recht mager, sodass der Eindruck, dass die Relation für größere m/q abflacht und nicht mehr linear verläuft, zwar in der Tendenz von beiden Messreihen bestätigt wird, aber keine zu gefestigte Aussage sein kann. Generell kann eine Abweichung von der Linearität dadurch erklärt werden, dass das Stabilitätsdiagramm in Abb. (1.2) nicht symmetrisch an der Stelle der höchsten Auflösung zuläuft, sodass sich die gewünschte Masse m/q sich nicht wie bei der obigen Herleitung angenommen in der Mitte zwischen den beiden Stellen b_1 und b_2 befindet,

sondern mehr zu b_2 verschoben ist. Daher müsste das gemessene m/q ein wenig reduziert werden um wieder auf das m/q in der Mitte zwischen den beiden Stellen zu gelangen. Das entspricht von der Richtung der Abweichung auch den Beobachtungen aus Abb. (1.12).

Der letzte Teilversuch befasst sich mit der Frage, wie die Auflösung von der Beschleunigungsspannung $U_B = U_{FR} - U_{FA}$ abhängt. Dazu wurde die Spannung U_{FA} im Bereich von 0 V bis 110 V in Schritten von 10 V eingestellt und ein Massenspektrum aufgenommen. Die Daten in Abb. (1.11) wurden bei einem Druck von $p = 4,9 \cdot 10^{-6}$ mbar, einer Verstärkung von 10^{-9} und der Auflösungseinstellung 2 aufgenommen.

ρ	Peak A [amu/e]	Peak B [amu/e]
2	(27,4 2,2)	(31,1 2,4)
3	(27,5 1,7)	(31,4 1,8)
4	(27,8 1,2)	(31,7 1,2)
5	(28,1 0,7)	(32,0 0,7)
6	(28,3 0,4)	(32,3 0,4)

Tab. 1.8: Position der abgelesenen (Peaks | Breiten) aus Abb. (1.10) in Abhängigkeit von der Verstärkereinstellung ρ

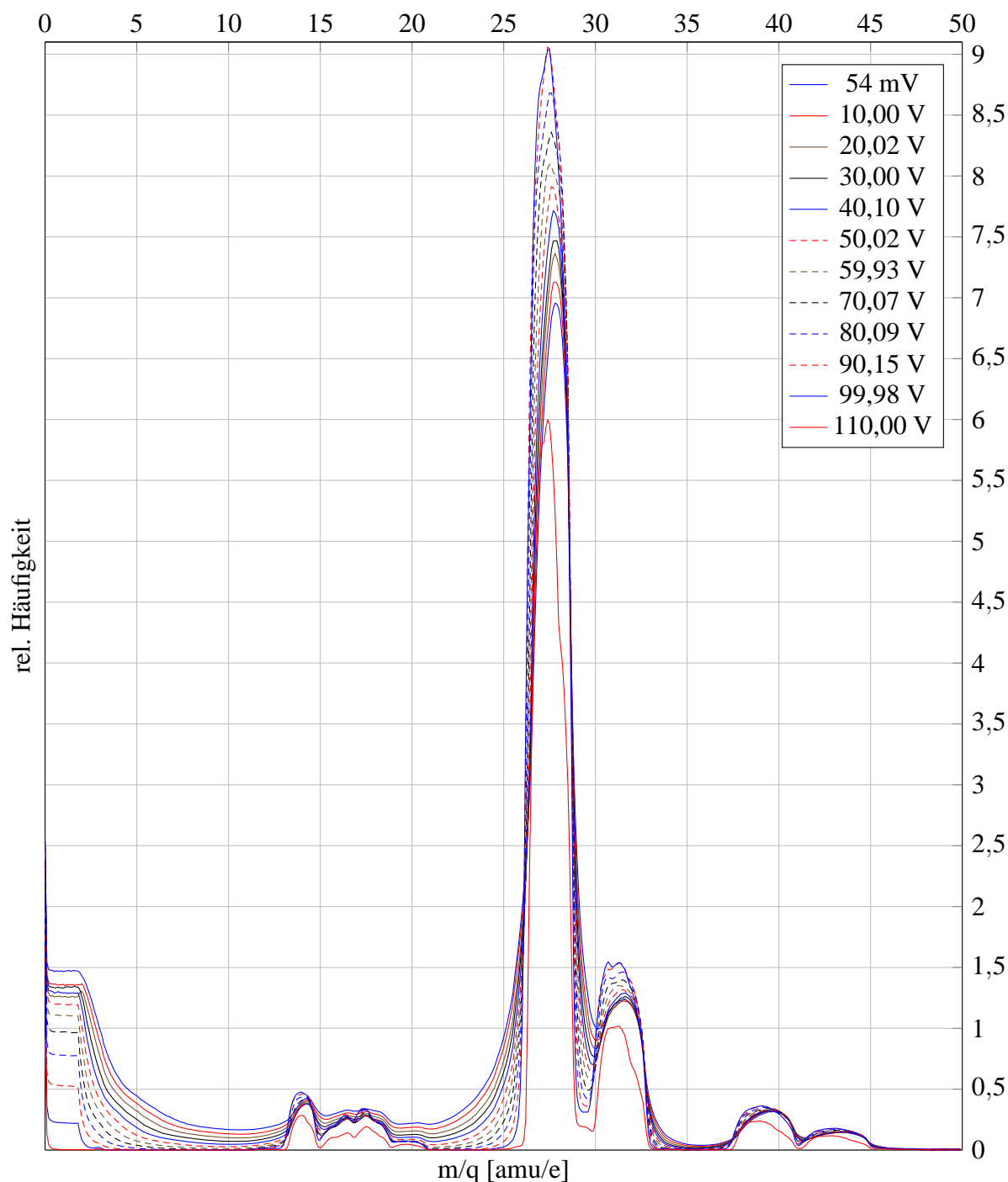


Abb. 1.11: Messergebnisse Luft für verschiedene Spannungen U_{FA}

Vergleicht man Abb. (1.11) und Abb. (1.10), so fällt auf, dass sich die relativen Verhältnisse der Peaks zueinander bei ersterer Abbildung deutlich stärker verändern: je größer U_{FA} desto größer die kleinen Peaks im Vergleich zum maximalen Peak. Dafür verschiebt sich bei dieser Messung im Unterschied zur vorangegangenen kaum das Maximum der Peaks. Erstere Beobachtung ist dadurch erklärbar, dass der Filter

nicht mehr so effektiv arbeitet. Ist die Beschleunigungsspannung groß, so oszillieren die Ionen beim Durchlauf durch den Filter weniger häufig, sodass sie nicht unbedingt die kritische Amplitude von r_0 erreichen müssen, und dementsprechend nicht ausgefiltert werden, auch wenn ihre Masse von dem gewünschten Verhältnis m/q stärker abweicht.

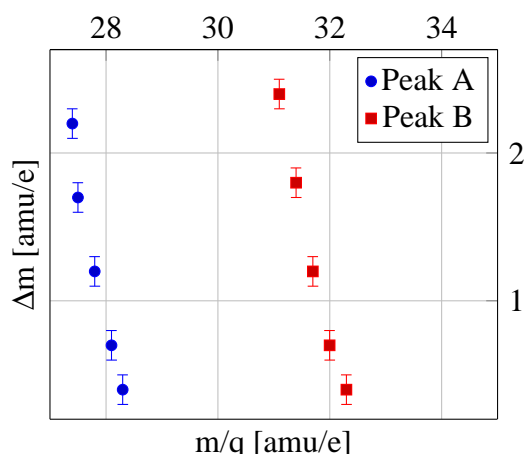


Abb. 1.12: Messergebnisse Luft: Verhältnis des Messfehlers Δm zur gewünschten Masse m/q

Das lässt sich noch mit einer weiteren Darstellung belegen: ist die Länge des Stabsystems mit $l = 0,1$ m und die Frequenz der Wechselspannung im Quadrupolfilter mit $f = 2,5$ MHz gegeben, so lässt sich die Anzahl der Oszillationen n aus der Beschleunigungsspannung U_B bestimmen. Die kinetische Energie eines Ions nach Durchlaufen der Beschleunigungsspannung lautet

$$E = qU_B = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.8)$$

Damit gilt für die Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{2qU_B}{m}} \quad (1.9)$$

Die Anzahl der Oszillationen n hängt von der Frequenz und der Flugzeit der Ionen im Quadrupolpotential ab

$$n = ft = f \frac{l}{v} = fl \sqrt{\frac{m}{2qU_B}} \quad (1.10)$$

Die Ionisierung der Teilchen muss nichteinmal bekannt sein, da nur das Verhältnis m/q , das auch gemessen wird, in die Formel eingeht. Das Ablesen, das hier für zwei verschiedene Massen m/q vorgenommen werden soll, setzt allerdings zwei deutliche Peaks voraus. Bei dem höchsten Peak ist die Mitte leicht und präzise abzulesen, bei dem zweigrößten geht das nur begrenzt: ist die Kurve für eine bestimmte Spannung U_{FA} zwischen dem größten und dem zweitgrößten Peaks nicht tief genug, um auf beiden Seiten die

Halbwertsbreite Δm zu bestimmen, so wird der Peak im Folgenden als symmetrisch angenommen und die Teilstrecke von der Mitte des Peaks bis zu einer sicher ablesbaren Seite verdoppelt. Die Ergebnisse sind in Tab. (1.9) aufgeführt und in Abb. (1.13) eingezeichnet, wobei die beiden Peaks wieder „A“ und „B“ genannt werden.

Mit Ausnahme der Punkte mit jeweils dem kleinsten n ist ersichtlich, dass mit steigendem n die Halbwertsbreite Δm sinkt. Das ist auf die o.a. Filterung zurückzuführen.

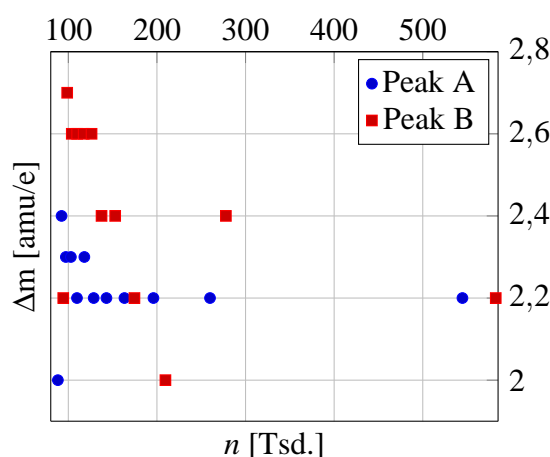


Abb. 1.13: Messergebnisse Luft: Δm in Abhängigkeit von der Anzahl der Oszillationen im Stabsystem n ; die Fehlerbalken sind zu klein, um sie in der Darstellung zu erkennen

U_B	Peak A	Peak B
112,90 V	2,2	2,2
102,95 V	2,2	2,4
92,93 V	2,2	2,0
82,95 V	2,2	2,2
72,85 V	2,2	2,4
62,93 V	2,2	2,4
53,02 V	2,3	2,6
42,88 V	2,2	2,6
32,86 V	2,3	2,6
22,8 V	2,3	2,6
12,97 V	2,4	2,7
2,95 V	2,0	2,2

Tab. 1.9: Δm in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung U_B ; der Fehler von Δm wird zu 0,1 amu/e geschätzt; nur die erste Spalte wurde gemessen; die Breiten Δm sind in amu/e angegeben

Die Messdaten könnten noch etwas besser sein, indem man ein Gasgemisch zur Messreihe nähme, das zwei scharfe Peaks weit auseinander aufweist – bspw. Argon oder Aceton. Damit würden die Peaks nicht ineinander übergehen, sodass die o.a. Näherung bei der Bestimmung der Halbwertsbreite nicht mehr nötig wäre. Nach Glg. (1.10) würde ein $1/n^2$ -Abfall erwartet werden, der so deutlich hier nicht nachgewiesen werden kann. Vermutlich sind bei der

Spannungserfassung Fehler aufgetreten. Dass die Werte von Peak A eher dem theoretischen Verlauf entsprechen als die von Peak B ist darauf zurückzuführen, dass die beiden Peaks sich aufgrund ihrer Nähe noch überlagern und dass der Einfluss des großen Peaks A auf den kleinen größer als der umgekehrte Einfluss ist. Dadurch wird Peak B breiter als er es ohne den Einfluss wäre.

Diskussion

Bei den ersten Messreihen zum Massenspektrum der vier Gase bzw. Gasgemische fällt auf, dass die Messwerte tendenziell vom Idealwert ein wenig verschoben sind – so werden die Peaks z.B. bei 18,3 statt 18 amu/e gemessen. Da diese Verschiebung über das gesamte Spektrum in etwa konstant bleibt, ist davon auszugehen, dass das Steuerungsgerät geringfügig andere Parameter misst als es an den Computer weitergibt, oder dass die Einstellung und Stabilisierung des Feldes im Quadrupolfilter doch länger als die Messzeit ist, in der pro Kanal Daten aufgenommen werden. Da zweiteres aufgrund der Einfachheit der Spannungsänderung unwahrscheinlich ist, ist erstere Erklärung für den systematischen Fehler zu bevorzugen. Aus diesem Grund wurde auch auf eine Fehlerrechnung verzichtet, da die Auflösung der Peaks gut genug war, als dass zwei ganzzahlige m/e-Werte unterschieden werden konnten und unganzzahlige Verhältnisse nicht bei so kleinen Massenzahlen vorkommen können. Die gezeigte hohe Übereinstimmung

der Messreihen bei mehrfacher Aufnahme eines Spektrums bestätigt dieses Verfahren.

Der besonders in Abb. (1.11) erkennbare Sattel für sehr kleine m/e-Zahlen ist darauf zurückzuführen, dass der Filter noch nicht richtig arbeitet. Die Masse ist für konstante a und b proportional zu den Spannungen U_0 und U_1 , sodass für kleine Massen die Spannungen klein sind und damit auch die Elongation der Schwingungen klein ausfällt. Da der Filter nur eine begrenzte Länge hat, kann es sein, dass die Anzahl der Oszillationen nicht ausreicht, um die Amplitude der Schwingung größer als r_0 werden zu lassen, sodass auch Ionen mit einem ungewünschten m/e-Verhältnis den Filter passieren können.

Geringfügige Abweichungen können sich bei den Messungen dadurch ergeben, dass hier runde statt hyperbolische Elektroden verwendet wurden und somit das Feld sowie die Bewegungsgleichungen leicht anders aussehen.

Literatur

- [1] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer, 2010.
- [2] H. Heuser. *Gewöhnliche Differentialgleichungen: Einführung in Lehre und Gebrauch*. Vieweg, 2006.
- [3] M. Jitschin. *Gasanalyse mit dem Massenspektrometer*, in: *Vakuum in der Praxis 4/1997*. Wiley-VCH, 1997.
- [4] K. Jousten. *Wutz Handbuch Vakuumtechnik*. Vieweg, 2010.
- [5] W. Sextro K. Magnus, K. Popp. *Schwingungen – Eine Einführung in die physikalischen Grundlagen und die theoretische Behandlung von Schwingungsproblemen*. Vieweg, 2002.