

Versuch zu Ultrahochvakuumtechnik und Massenspektrometrie

Daniel Grewe, Henrik Gebauer

15. Dezember 2009

Zusammenfassung

Dieser Versuch wurde am 15. Dezember 2009 im Rahmen des Fortgeschrittenen-Praktikums in der Physik durchgeführt, um die Vakuumtechnik und die Massenspektrometrietechnik kennen zu lernen.

Inhaltsverzeichnis

1 Ziel	1
2 Allgemeine Grundlagen	1
2.1 Vakuumtechnik	1
2.1.1 Einige Grundbegriffe und Symbole	1
2.1.2 Vakuumerzeugung	2
2.1.3 Vakuummessung	3
2.2 Massenspektrometer	4
2.2.1 Anwendungen von Massenspektrometern	5
2.3 Ionsierung	5
2.4 Isotope	6
3 Versuchsaufbau	7
4 Durchführung und Auswertung	7
4.1 Massenspektren	7
4.1.1 Massenspektrum des Restgases	7
4.1.2 Massenspektrum einer Luftprobe	8
4.1.3 Sensitivitätskurve am N_2 -Peak	11
4.1.4 Bestimmung des Auflösungsvermögens	12
4.2 Isotopenuntersuchung	14
4.2.1 Bestimmung der Beiträge von Sauerstoffisotopen in einer Luftprobe	14
4.3 Fragmentierung	16
4.3.1 Massenspektrum von SF_6	16
5 Schlussbemerkungen	18

1 Ziel

Ziel war es, Vakuumtechnik und Massenspektrometrietechnik kennen zu lernen. Es wurden einige Massenspektren unterschiedlicher Gase aufgenommen, aus denen je nach Aufgabenstellung die Zusammensetzung des Gases, Isotopenverhältnisse oder Eigenschaften des Messinstruments bestimmt werden sollten.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Vakuumtechnik

2.1.1 Einige Grundbegriffe und Symbole

Die Symbole orientieren sich an [1, S. 9ff.].

Symbol	Bedeutung
N	Teilchenzahl (Gesamtzahl der Teilchen im Gas)
V	Volumen des Gases
k	Die Boltzmann-Konstante, $k = 1,381 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$
T	Temperatur des Gases
n	Teilchendichte, $n := N/V$
m	Gesamtmasse des Gases
m_T	Masse eines einzelnen Teilchens, $m_T := m/N$
N_A	Teilchenzahl pro Mol, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$
M	Masse pro Mol, $M := m_T \cdot N_A$
R	Gaskonstante, $R := N_A \cdot k$
p	Druck, Kraft F pro Fläche A , $p := F/A$
ρ	Gasdichte, Masse pro Volumen, $\rho := m/V = n \cdot m_T$
ν	Molzahl, $\nu := N/N_A = m/M$
\bar{c}	mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen, $\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_T}}$
\bar{c}^2	mittleres Quadrat der Geschwindigkeit der Gasteilchen, $\bar{c}^2 = 3 \frac{kT}{m_T}$

Es werden verschiedene Druckbereiche unterschieden [1, S. 13]:

Großvakuum:	1000 bis 1 mbar
Feinvakuum:	1 bis 10^{-3} mbar
Hochvakuum:	10^{-3} bis 10^{-7} mbar
Ultrahochvakuum (UHV):	10^{-7} bis 10^{-14} mbar

Die **Gasmenge** ist definiert als pV [1, S. 9]. Für das ideale Gas gilt

$$p = \rho \frac{RT}{M}, \text{ also } pV = \nu RT. \quad (1)$$

Der **Volumenstrom** q_V [1, S. 10] in einem Leitungselement ist definiert als Gasvolumen pro Zeiteinheit, das durch das Leitungselement strömt: $q_V := \frac{dV}{dt}$.

Das **Saugvermögen** S ist der Volumenstrom an der Ansaugöffnung.

Der **Massenstrom** ist analog zum Volumenstrom definiert: $q_m := \frac{dm}{dt}$.

Ebenso der **pV-Strom**: $q_{pV} := \frac{d(pV)}{dt}$

Als Saugleistung [1, S. 11] einer Pumpe wird entweder q_m oder q_{pV} angegeben. Oft wird $q_{pV} = pS$ angegeben, wobei p der Druck auf der Ansaugseite und S das Saugvermögen sind.

Der (Strömungs-) **Leitwert** L eines Leitungselements ist definiert über die Beziehung $q_{pV} = L\Delta p$, wobei Δp der Druckunterschied zwischen den beiden Seiten des Leitungselements ist. Der Leitwert ist abhängig von der Form des Elements und in einfachen Fällen berechenbar. Im Hochvakuum und UHV ist L druckunabhängig, bei höherem Druck ist L eine Funktion des Drucks.

Die **mittlere freie Weglänge** λ ist die mittlere zurück gelegte Strecke eines Gasteilchens zwischen zwei Stößen. Für das ideale Gas gilt

$$\lambda = \frac{1}{\pi\sqrt{2}n(2r)^2}, \quad (2)$$

wobei r der Teilchenradius ist. Wegen $p \propto n$ gilt $\lambda \propto \frac{1}{p}$.

Sei z die Anzahl der Stöße eines einzelnen Gasteilchens pro Zeiteinheit, dann gilt $z = \frac{\bar{c}}{\lambda}$.

2.1.2 Vakuumerzeugung

Vakuum wird mit sogenannten Pumpen erzeugt [1, S. 17], womit aber nicht nur herkömmliche mechanische Pumpen gemeint sind. Es wird zwischen zwei Pumpentypen unterschieden, den Kompressionspumpen, die ein Vakuum mittels Verdrängung und Impulsübertragung erzeugen, und den Kondensations- oder Getterpumpen, die ein Vakuum erzeugen, in dem die Gasteilchen durch Kondensation oder chemische Prozesse gebunden wird.

Kompressionspumpen unterteilt man weiter in

1. Drehschieberpumpen, die mit periodisch vergrößernden und verkleinernden Schöpfräumen arbeiten. Darauf wird unten noch ausführlicher eingegangen.
2. Turbomolekularpumpen, die bei einem gleichgroß bleibenden Schöpfraum das Gas von der Nieder- auf die Hochdruckseite transportieren. Auch darauf gehen wir unten noch ausführlicher ein.
3. Treibmittelpumpen: Diffusion in einen Dampfstrahl mit hoher Geschwindigkeit

Die Kondensator- bzw. Getterpumpen unterteilt man ebenfalls weiter in

1. Kondensatoren
2. Kryopumpen: Kondensation bei sehr niedrigen Temperaturen
3. Sorptionspumpen: Gasteilchen werden an eine gasfreie Oberfläche gebunden.

Drehschieberpumpen [1, S. 19] sind ölgedichtet und enthalten eine sogenannte Gasballasteinrichtung, die es ermöglicht, Dämpfe zu Pumpen, ohne dass der Dampf in der Pumpe kondensiert. Sie haben ein zylindrisches Gehäuse in dem sich ein exzentrisch gelagerter Rotor befindet. Am Rand des Rotors befinden sich Schieber, die über die Innenwand des Zylindergehäuses streifen. Durch die Fliehkraft, manchmal auch mit Federn unterstützt, werden die Schieber nach außen gedrückt. Sie schieben das Gas von der Saugöffnung zu einem Ausgangsventil. Je nach Bauart können mit solch einer Pumpe Drücke bis zum Hochvakuum (s.o.) erzeugt werden.

Turbo-Molekular-Pumpen [1, S. 45] evakuieren ein Volumen, indem auf die Gasteilchen durch den Zusammenstoß mit der schnell bewegten Rotorfläche ein Impuls übertragen wird. Das Gas strömt dabei in millimetergroßen Zwischenräumen zwischen dem umgebenden Stator und dem Rotor. Damit der Impulsübertrag effektiv möglich ist, muss die Umfangsgeschwindigkeit des Rotors in der gleichen Größenordnung wie die durchschnittliche Geschwindigkeit der Gasteilchen

$$\tau = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (3)$$

sein. Die Umdrehungszahl ist somit von der Teilchenart abhängig. Sie liegt typischerweise in einer Größenordnung von 10 000 Umdrehungen pro Minute. Das Saugvermögen dieser Pumpenart ist für Drücke unter 10^{-3} mbar in etwa konstant. Bei höheren Drücken wird wegen der Viskosität des Gases ein geringeres Saugvermögen erreicht. Daher wird zunächst mit einer Vorpumpe ein Feinvakuum erzeugt und dann mit der Turbo-Molekular-Pumpe weiter evakuiert. So können Drücke bis ca. 10^{-11} mbar erzeugt werden.

2.1.3 Vakuummessung

Vakuummeter [1, S. 75] sind Messgeräte zur Messung eines sehr kleinen Gasdrucks. Es gibt zwei Typen von Vakuummetern: Direkte, auch absolute, Vakuummeter messen die Kraft auf eine Fläche, die der Gasdruck erzeugt und messen somit direkt den Druck wie es der Definition entspricht. Sie sind daher gasartunabhängig. In diese Kategorie fallen Flüssigkeitsvakuummeter und mechanische Vakuummeter. Den anderen Typ stellen indirekte Vakuummeter dar, die den Gasdruck nicht direkt messen, sondern eine dichteabhängige und damit auch druckabhängige Eigenschaft des Gases, beispielsweise die Wärmeleitfähigkeit, Ionisationswahrscheinlichkeiten, elektrische Leitfähigkeit usw. Indirekte Vakuummeter sind daher abhängig von der Gasart. In der Regel beziehen sich die Skalen auf Luft oder Stickstoff, für andere Gase sind Korrekturfaktoren aus Tabellen zu entnehmen. Für die Feststellung des tatsächlichen Gasdrucks ist es daher notwendig, die Gaszusammensetzung zumindest ungefähr zu kennen.

Wärmeleitungsvakuummeter [1, S. 80] messen die Wärmeleitfähigkeit des Gases und gehören daher zu den indirekten Vakuummetern und sind gasartabhängig. Die Wärmeleitfähigkeit eines Gases ist bei sehr niedrigen Drücken druckunabhängig. Solche Instrumente sind daher nicht für Hochvakuen geeignet, im Feinvakuum aber sehr genau. Ein Wärmeleitungsvakuummeter besteht aus einem dünnen Draht, der stromdurchflossen ist, sodass er sich auf 100 bis 150°C erhitzt. Seine Wärme gibt er an das Gas (zum Teil aber auch an die Befesti-

gung) einerseits in Form von Strahlung, andererseits aber hauptsächlich durch Wärmeleitung ab. Bei kleinen Drücken, sodass die mittlere freie Weglänge in der Größenordnung des Drahradius liegt, geht die Wärmeabfuhr dichteabhängig und somit druckabhängig zurück. Dadurch würde der Draht einen höheren Widerstand erhalten, durch eine Anpassung der Spannung wird der Widerstand aber konstant gehalten. Über eine Spannungsmessung kann somit der Gasdruck berechnet werden. Das Wärmeleitungsvakuummeter hat eine kurze Reaktionszeit nach einer Druckänderung und eignet sich für Drücke von 10^{-4} mbar bis 1 bar. Der Messfehler beträgt 1 bis 2 Prozent des oberen Skalenwerts, was im Messbereich zwischen 10^{-3} und 1 mbar in etwa 10 Prozent des Messwertes entspricht. Die Skala bezieht sich auf Stickstoff, die Korrekturen für Gase mit ähnlicher Masse, z.B. Sauerstoff oder CO_2 liegen aber im Bereich des Messfehlers, sodass der Wert direkt abgelesen werden kann.

Ionisationsvakuummeter [1, S. 82] sind wichtig im Hoch- und UHV-Bereich. Sie messen die Teilchendichte und damit den Druck des Gases. Dazu wird das Gas durch ein elektrisches Feld im Messkopf teilweise ionisiert (Elektronenstoß-Ionisation, siehe unten). Die Ionen geben ihre Ladung an der Messelektrode ab. Der Ionenstrom ist daher ein Maß für den Druck im Gas. Da einige Gase leichter ionisierbar sind als andere, sind Ionisationsvakuummeter gasartabhängig. Es gibt zwei Typen.

1. Penning-Vakuummeter (auch Kaltkathoden-Vakuummeter) ionisieren mit einer sehr hohen elektrischen Feldstärke. Im Gas vorhandene Elektronen werden stark beschleunigt und durch ein Magnetfeld so geführt, dass sie genug Energie aufnehmen können, um so viele Gasteilchen zu ionisieren, dass der Strom aufrecht erhalten werden kann. Der Fehler kann bis zu 50 Prozent des Messwerts betragen. Sie werden trotzdem eingesetzt, da sie relativ preiswert und unempfindlich sind.
2. Glühkathodenvakuummeter enthalten eine Glühkathode, die die Elektronen emittiert. Sie eignen sich bei sehr kleinen Drücken (Hochvakuum und UHV), da bei größeren Drücken die mittlere freie Weglänge so kurz werden kann, dass einige Ionen die Messelektrode nicht erreichen, sodass die Messung ungenau wird.

2.2 Massenspektrometer

Ein Massenspektrometer erzeugt aus einer Probe einen Strahl gasförmiger Ionen und trennt sich nach Masse m_T pro Ladung z [2, S. 11]. z ist dabei ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung e , meist $1e$. So erhält man ein Massenspektrum, d.h. die relative Menge der Ionen zur jeweiligen Masse [2, S. 7].

Im Wesentlichen besteht ein Massenspektrometer aus [2, S. 11]:

1. einem Einlasssystem zur Probeneinführung,
2. einer Ionenquelle, in der die Gasteilchen ionisiert werden,
3. einem Analysator, zur Trennung nach m_T/z , und

4. einer Einheit zur Registrierung und Ausgabe der Messdaten.

Im Analysator werden die Ionen zunächst beschleunigt und gebündelt [2, S. 18ff]. Dazu werden sie durch ein schwaches elektrisches Feld aus der Ionenquelle entfernt und dann durch ein starkes Potentialgefälle beschleunigt. Beim Quadrupolmassenspektrometer (QMS, siehe unten) beträgt dieses Gefälle ca. 15 Volt. Durch weitere elektrische Felder wird der Ionenstrahl gebündelt.

Zur Trennung nach m_T/z gibt es mehrere Möglichkeiten. Im Versuch wurde ein QMS (Massenfilter) eingesetzt. Der Quadrupol besteht aus vier parallel im Quadrat angeordneten Stäben, von denen jeweils zwei gegenüberliegende leitend miteinander verbunden sind. An die Stäbe ist eine Wechselspannung angelegt, sodass sich die Richtung des elektrischen Feldes zwischen den Stäben ständig ändert und die Ionen zwischen den Stäben hin und her schwingen. Die Amplitude der Schwingung hängt von der Trägheit der Teilchen und damit von ihrer Masse ab. Die Wechselspannung wird zwischen zwei der Stäbe von einer Gleichspannung in Richtung der Mittelachse überlagert. Schwere Ionen bleiben daher in der Nähe der Mittelachse, während leichte Ionen die Stäbe berühren und sich dort entladen können. Sie werden daher herausgefiltert. Zwischen den anderen beiden Stäben ist die Wechselspannung um π verschoben und die Gleichspannung anders herum gepolt, sodass dort die leichten Ionen entladen und somit herausgefiltert werden. Durch Abstimmung der Gleich- und Wechselspannung erhält man somit einen Massenfilter. Das QMS eignet sich zum Filtern von Ionen bis $m_T \approx 2000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

Das **Auflösungsvermögen** A eines Analysators ist ein Maß dafür, wie scharf Ionen verschiedener Masse getrennt werden können [2, S. 41]. Ein Auflösungsvermögen von $A = m_T/\Delta m_T$ bedeutet, dass ein Ion mit der Masse m_T scharf von einem Ion mit der Masse $m + \Delta m_T$ getrennt werden kann, d.h. das Tal zwischen den Intensitäten ist kleiner als 10 Prozent der Peak-Intensität zur jeweiligen Teilchenmasse. Das QMS kann Ionen ab einer Massendifferenz von ca. 0,7 u (atomare Masseneinheit, veraltet auch amu) scharf voneinander trennen. Die beste Auflösung hat es für $U/V = 0,1678$, wobei U der Gleichspannungs- und V der Wechselspannungsanteil sind.

2.2.1 Anwendungen von Massenspektrometern

Massenspektrometer werden benutzt, um die Elementarzusammensetzung einer Probe zu bestimmen [2, S. 8], in der Klimaforschung, Archäologie und Biologie z.B. zur Bestimmung der Zusammensetzung einer Eis- bzw. Gesteinsprobe bzw. einer Zelle oder eines Proteins. In der Elementarteilchenphysik wird Massenspektrometrie eingesetzt, um die Masse von Elementarteilchen und Atomkernen zu bestimmen.

2.3 Ionsierung

Ionen sind geladene Teilchen, also Teilchen die mehr oder weniger Elektronen als Protonen enthalten. Um ein ungeladenes Teilchen zu ionisieren, muss daher ein Elektron abgespalten werden (negative Ionisation) oder ein Elektron aufgenommen werden (positive Ionisation). Zur Abspaltung eines Elektrons muss

die jeweilige Bindungsenergie zugeführt werden. Die Energie des ersten abspaltbaren Elektrons entspricht der Energie des ersten Ionisationspotentials (auch **Appearancepotential**, für eine weitere Ionisation benötigt man die Energie des zweiten Ionisationspotentials usw. Die Energie des Appearancepotentials ist also die Mindest-Energie, die zur Bildung eines Ions nötig ist.

Die **Ionisierungseffektivität** ist die Anzahl der ionisierten Teilchen an allen Teilchen. Beim QMS beträgt sie ca. 10^{-6} .

Bei der Elektronenstoßionisation werden Elektronen auf die Teilchen beschleunigt. Durch die zugeführte Energie kann ein Elektron in der Atomhülle abgespalten werden. Die Elektronenquelle besteht aus einer Glühwendel, durch die ein Strom fließt und aus der Elektronen in Richtung einer positiv geladenen Elektrode beschleunigt werden. Diese enthält in der Mitte eine Öffnung, sodass die Elektronen durch sie hindurch fliegen. Dahinter erhält man somit einen Elektronenstrahl, der mit elektrischen Feldern gebündelt und auf die zu ionisierenden Teilchen gelenkt wird.

Bei der Ionisation können Moleküle zerbrechen (sog. **Ionenfragmentierung**). Ebenso ist es möglich, aber seltener, dass sich neue Moleküle bilden oder dass Teilchen mehrfach ionisiert werden. Diese Effekte führen dazu, dass das gemessene Massenspektrum vom wahren Spektrum der Probe abweichen kann.

Innerhalb eines elektronischen Anregungszustands eines Moleküls ist das Potential eine Funktion des Abstands zwischen den Atomkernen. Ein Molekül mit einer bestimmten Energie schwingt zwischen den Umkehrpunkten, d.h. den Schnittpunkten der **Potentialkurve** mit der Energie des Moleküls. Innerhalb eines elektronischen Anregungszustands gibt es also noch verschiedene Schwingungszustände. Das **Franck-Condon-Prinzip** besagt, dass sich das Molekül nach einer elektronischen Anregung wahrscheinlich in einem Vibrationszustand befindet, sodass der Abstand der Atomkerne vor und nach der elektrischen Anregung gleich bleibt. Der Grund dafür ist, dass die elektrische Anregung so schnell geschieht, dass sich der Abstand in dieser Zeit nicht ändert.

2.4 Isotope

Atomkerne unterscheiden sich in der Anzahl der Protonen und Neutronen. Die Anzahl der Protonen bestimmt, um welches Element es sich bei dem Atom handelt. Die Anzahl der Neutronen bestimmt das Isotop des jeweiligen Elements. Isotopen kommen in der Natur und in Proben mit unterschiedlicher relativer Häufigkeit vor. Die relativen Häufigkeiten entsprechen den Peak-Intensitäten im Massenspektrum [2, S. 75ff]. Kommt bspw. ein Isotop A doppelt so häufig vor wie ein Isotop B , so ist die Intensität i_A zur Masse von A doppelt so hoch wie die Intensität i_B von B .

Wenn n Atome eines Elements A mit den Isotopen x_A, y_A, \dots und zugehörigen Peak-Intensitäten i_{x_A}, i_{y_A}, \dots vorliegen, so ergibt sich die Gesamtintensität zu

$$i_{A,n} = (i_{x_A} + i_{y_A} + \dots)^n. \quad (4)$$

Bei einem Molekül-Ion, das aus n_A Atomen des Elements A , n_B Atomen des Elements B , ...zusammen gesetzt ist, ergibt sich die Gesamtintensität zu

$$i = (i_{x_A} + i_{y_A} + \dots)^{n_A} \cdot (i_{x_B} + i_{y_B} + \dots)^{n_B} \cdot \dots \quad (5)$$

Verschiedene Ionen gleicher Masse (z.B. AB und BA) können nicht unterschieden werden, ihre Intensitäten addieren sich daher. Die mit Gl. 5 berechnete Intensität wird daher noch mit der Anzahl der Ionen mit der Masse multipliziert, um die Intensität zu berechnen, die gemessen wird. Die Intensitäten können beliebig normiert werden, da nur ihre relative Verteilung von Bedeutung ist.

Aus dem Isotopenmuster lässt sich die Elementarzusammensetzung einer Probe ablesen, indem das Muster mit dem berechneten Muster einer vermuteten Zusammensetzung verglichen wird.

3 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau besteht aus einem UHV-Pumpstand mit Penning-Vakuummeter (Pfeiffer Vacuum PKR 251), einem Gaseinlasssystem und einem Quadrupolmassenspektrometer [6, S. 3]. Das Massenspektrometer wird mit einem PC angesteuert, an dem auch die Daten aufgenommen und dargestellt werden. Zur Messung wurden zwei Mess-Modi der Software benutzt: Im analogen Scanmodus wird kontinuierlich gemessen und das Massenspektrum ergibt eine stetige Kurve. Im Treppenscanmodus wird aus dieser Kurve ein Histogramm berechnet, sodass am Ende ein diskretes Spektrum und ein fester Messwert zu jeder Masse gemessen wird. Wir haben hauptsächlich mit letzter Methode gearbeitet. Nur zur Bestimmung des Auflösungsvermögens wurde der Analogscan benutzt.

Das erhaltene Spektrum wurde in Textdateien exportiert, die dann ausgewertet wurden.

Die Software ließ es zu, einzustellen, mit welcher Geschwindigkeit (und damit mit welcher Genauigkeit) die Massen durchgescannt werden. Wir haben für alle Messungen eine Geschwindigkeit von 1 s/u benutzt.

Für den Messfehler des QMS nehmen wir 3 Prozent des Messwerts an. Die Begründung hierfür sind die Messergebnisse für die Sensitivitätskurve am N_2 -Peak. Der Messfehler des Vakuummeters ist 30 Prozent [3, S. 3].

4 Durchführung und Auswertung

Da die Peak-Intensitäten beliebig normiert werden können, wird im folgenden so normiert, dass der zugehörige Wert des Peaks der relativen Verteilung an allen Intensitäten entspricht.

4.1 Massenspektren

4.1.1 Massenspektrum des Restgases

Zunächst wurde das Massenspektrum des Restgases, d.h. des noch im Experimentaufbau vorhandenen Gases, untersucht. Es wurde eine Messung bei $(6,3 \pm 1,9) \cdot 10^{-7}$ mbar durchgeführt.

Als Histogramm haben wir die in Abb. 1 dargestellte Kurve erhalten.

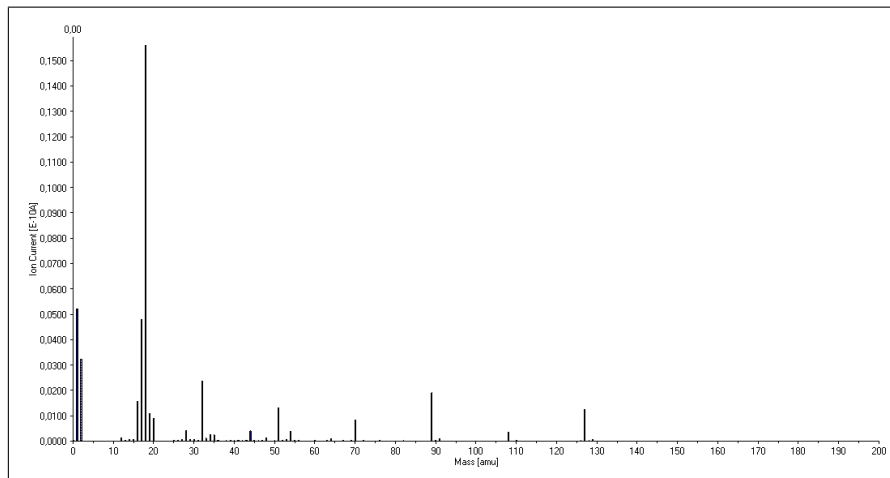


Abbildung 1: Massenspektrum des Restgases

Die Zuordnung der stärksten Peaks ist in Tabelle 1 dargestellt.

Masse [u]	Anteil [%]	Zuordnung
18	34,46	H_2O
1	11,53	H
17	10,62	OH
2	7,15	H_2
32	5,21	O_2
89	4,21	SF_3
16	3,42	O
51	2,92	O_2F_2, SF_2
127	2,79	SF_5
19	2,36	F

Tabelle 1: Zuordnung der Peaks des Restgases

Offensichtlich wurde im Versuchsaufbau zuletzt die Vermessung des SF_6 -Spektrums durchgeführt, denn es sind noch einige Fragmente der Gasmoleküle enthalten.

4.1.2 Massenspektrum einer Luftprobe

Dann wurde eine Luftprobe gemessen. Hier wurden drei Messungen zu verschiedenen Drücken durchgeführt. Da N_2 der Hauptbestandteil von Luft ist und das Vakuummeter für N_2 skaliert ist, muss der abgelesene Druck mit keinem Faktor korrigiert werden.

Die Werte für $(6,1 \pm 1,8) \cdot 10^{-6}$ mbar sind in Abb. 2, die Zuordnung der Peaks in Tab. 2 dargestellt.

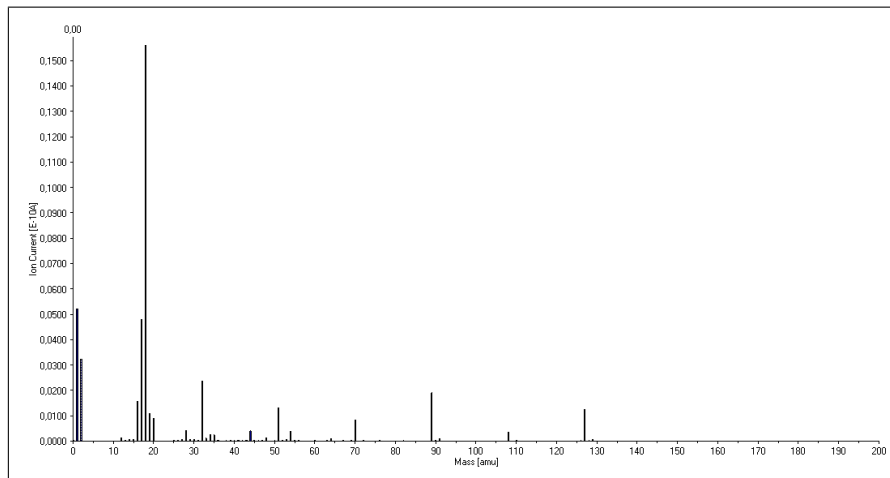


Abbildung 2: Massenspektrum der Luftprobe bei $(6,1 \pm 1,8) \cdot 10^{-6}$ mbar

Masse [u]	Anteil [%]	Zuordnung
28	39,78	N_2
2	23,55	H_2
14	8,54	N
32	8,49	O_2
18	7,9	H_2O
16	3,55	O
1	2,88	H
17	2,59	OH

Tabelle 2: Zuordnung der Peaks der Luftprobe bei $(6,1 \pm 1,8) \cdot 10^{-6}$ mbar

Die Werte für $(3,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$ mbar sind in Abb. 4.1.2, die Zuordnung der Peaks in Tab. 3 dargestellt.

Masse [u]	Anteil [%]	Zuordnung
28	60,33	N_2
32	12,07	O_2
18	7,89	H_2O
14	7,67	N
2	2,95	H_2
16	2,83	O
17	2,31	OH

Tabelle 3: Zuordnung der Peaks der Luftprobe bei $(3,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$ mbar

Die Werte für $(8,0 \pm 2,4) \cdot 10^{-5}$ mbar sind in Abb. 4, die Zuordnung der Peaks in Tab. 4 dargestellt.

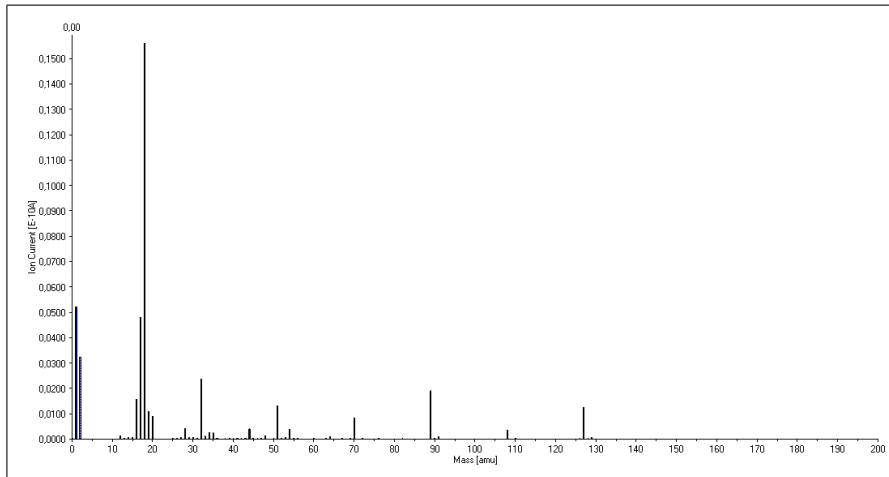


Abbildung 3: Massenspektrum der Luftprobe bei $(3,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$ mbar

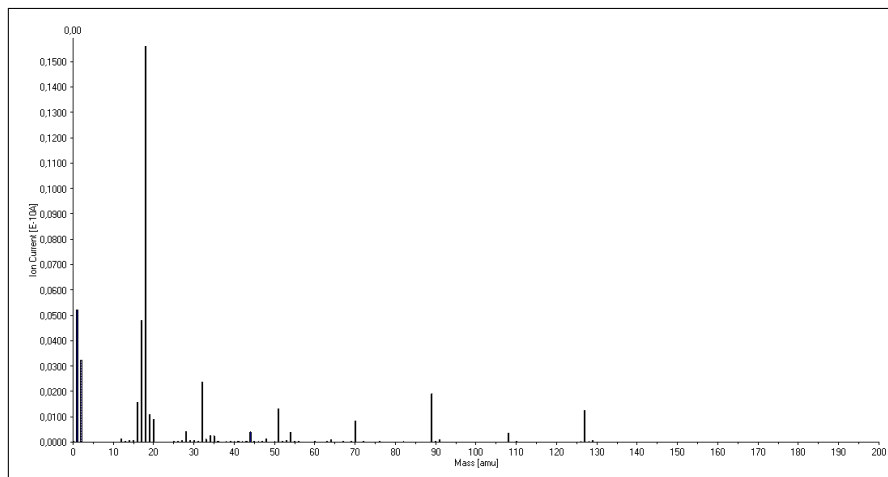


Abbildung 4: Massenspektrum der Luftprobe bei $(8,0 \pm 2,4) \cdot 10^{-5}$ mbar

Masse [u]	Anteil [%]	Zuordnung
28	69,53	N_2
32	14,27	O_2
14	7,26	N
16	2,35	O
2	1,6	H_2
18	1,09	H_2O

Tabelle 4: Zuordnung der Peaks der Luftprobe bei $(8,0 \pm 2,4) \cdot 10^{-5}$ mbar

4.1.3 Sensitivitätskurve am N_2 -Peak

Die Sensitivität ist der Quotient aus Druck und Intensität bei einem bestimmten Peak. Zur Vermessung des N_2 -Peaks wurde die Peak-Intensität bei $(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$, $(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$, $(2,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$ und $(6,8 \pm 2,0) \cdot 10^{-5}$ mbar jeweils mehrere Male gemessen. Da nun relativ viele Messdaten zur Verfügung stehen, nutzen wir die Daten auch, um den relativen Fehler der Intensitätsmessung abzuschätzen, sodass er bei den anderen Versuchen angegeben werden kann.

Aus den Messdaten wird die empirische Standardabweichung

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{I} - I_i)^2} \quad (6)$$

berechnet, wobei n die Anzahl der Messungen, I_1, I_2, \dots, I_n die Messwerte und \bar{I} ,

$$\bar{I} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i, \quad (7)$$

das arithmetische Mittel bezeichnen.

Die Ergebnisse sind in Tab. 5 dargestellt. In den untersten Zeilen wird der relative Fehler σ/\bar{I} und die Sensitivität berechnet.

Druck [mbar, $\pm 30\%$]	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$
Messwerte [pA]	1,026495	23,60036	2449,781	213,1057
	1,024349	23,61254	2379,711	213,1099
	1,023134	23,61170	2325,326	212,9912
	1,021488	23,61129	2282,540	212,8995
	1,018239	23,60101	2245,797	212,7771
			2214,201	212,8170
			2186,857	212,8036
			2163,042	212,7145
			2140,949	212,6545
			2121,248	212,5942
			2103,520	212,5348
			2087,584	
			2072,491	
\bar{I} [pA]	1,022741	23,60738	2213,311	212,8183
σ [pA]	0,003109	0,00613	117,8393	0,1934
σ/\bar{I} [%]	0,3	0,03	5,3	0,9
Sensitivität [mbar/pA]	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$9,74 \cdot 10^{-8}$	$1,31 \cdot 10^{-8}$	$3,19 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 5: Vermessung des N_2 -Peaks der Luftprobe

Wie zu sehen, liegt der relative Fehler in drei der vier Messungen unter einem Prozent. Das Massenspektrometers scheint also eine hohe Sensitivität zu haben. Bemerkenswert ist aber der Fehler von 5,3 Prozent in der dritten Spalte. Ist ist insbesondere zu bemerken, dass die Messwerte monoton fallend sind. Dies trifft auch auf die anderen Spalten zu, wirkt sich dort aber nicht so stark aus. Die Werte sind in der dargestellten Reihenfolge in einem Abstand von 5 Sekunden gemessen worden. Das deutet darauf hin, dass der Druck während der Messung nicht stabil war, sondern abgenommen hat. Für die übrigen Versuche scheint uns ein angenommener Messfehler von 3 Prozent angemessen zu sein, da die Messungen hier relativ zügig nach dem Ablesen des Drucks durchgeführt wurden.

Die Messunsicherheit der Sensitivität

4.1.4 Bestimmung des Auflösungsvermögens

Diese Messungen wurden im Analogscan-Modus durchgeführt. Die Abbildungen zeigen die Messergebnisse.

Der höchste bei 18u gemessene Strom beträgt $1,03 \cdot 10^{-10} \text{A}$ am Punkt $m = (17,94 \pm 0,02) \text{u}$. Der Strom fällt zwischen 17u und 18u nicht auf 10 Prozent des Werts ab, da es bei 17u einen erneuten Peak gibt. Näherungsweise wird daher angenommen, dass die Intensität nach links genauso stark abfällt wie nach rechts. Zwischen 18u und 19u fällt die Intensität bei $(18,51 \pm 0,02) \text{u}$ auf 10 Prozent des Werts ab. Mit der Näherung gilt also $\Delta m = (1,12 \pm 0,03) \text{u}$ (Fehler nach Gauß) und das Auflösungsvermögen ist

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{17,94}{1,12} = 16,01 \pm 0,77. \quad (8)$$

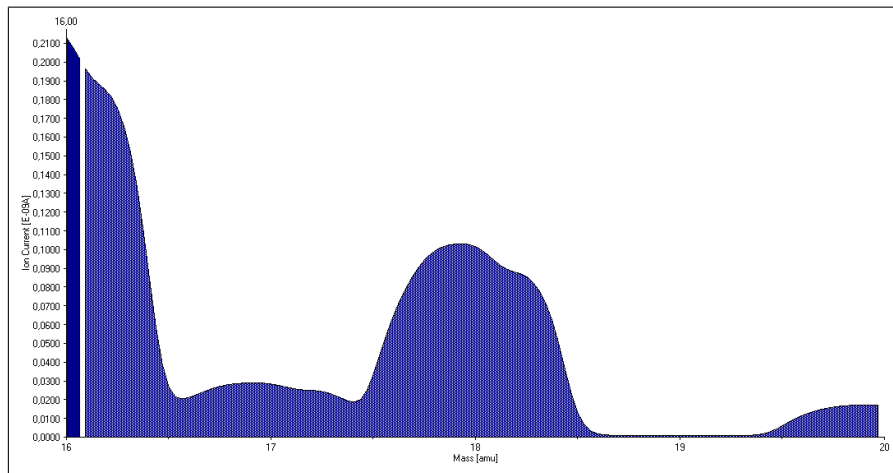


Abbildung 5: Massenspektrum der Luftprobe bei 18u

Der Fehler wurde dabei nach Gauß berechnet.

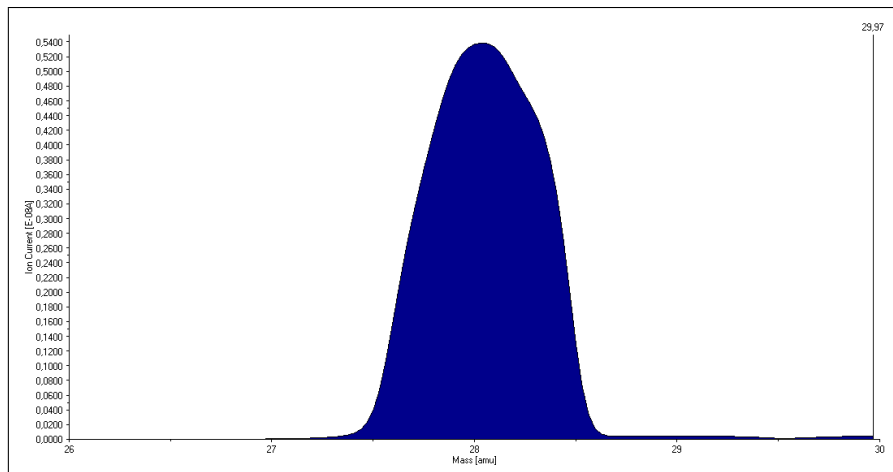


Abbildung 6: Massenspektrum der Luftprobe bei 28u

Der höchste bei 28u gemessene Strom beträgt $5,39 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ am Punkt $m = (28,03 \pm 0,02) \text{ u}$. Der Strom fällt bei $(27,51 \pm 0,02) \text{ u}$ und $(28,55 \pm 0,02) \text{ u}$ auf 10 Prozent des Werts ab. Die Differenz ist $\Delta m = (1,04 \pm 0,03) \text{ u}$ und das Auflösungsvermögen ist

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{28,03}{1,04} = 26,95 \pm 1,50. \quad (9)$$

Der höchste bei 44u gemessene Strom beträgt $9,79 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ am Punkt $m = (44,06 \pm 0,02) \text{ u}$. Der Strom fällt bei $(43,52 \pm 0,02) \text{ u}$ und $(44,57 \pm 0,02) \text{ u}$ auf 10 Prozent des Werts ab. Die Differenz ist $\Delta m = (1,05 \pm 0,03) \text{ u}$ und das

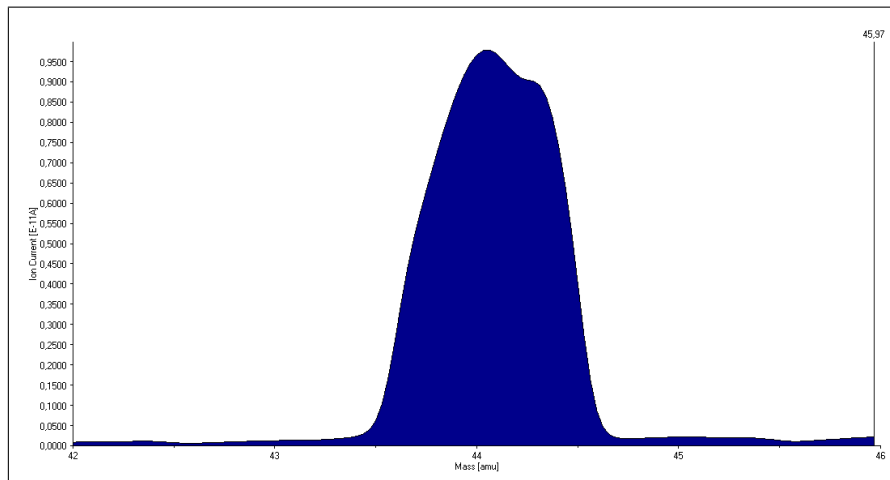


Abbildung 7: Massenspektrum der Luftprobe bei 44u

Auflösungsvermögen ist

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{44,06}{1,05} = 41,96 \pm 2,29.. \quad (10)$$

Wie gesehen, nimmt das Auflösungsvermögen mit größeren Massen in etwa proportional zu. Denn das QMS hat eine „Einheitsauflösung“, d.h. Δm ist unabhängig von m .

4.2 Isotopenuntersuchung

4.2.1 Bestimmung der Beiträge von Sauerstoffisotopen in einer Luftprobe

Hier wurden die Beiträge der Sauerstoffisotopen ^{16}O , ^{17}O und ^{18}O im O_2^+ -Spektrum einer Luftprobe untersucht. Die Messung wurde bei $(8,0 \pm 2,4) \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt. Das Spektrum ist in Abb. 8 (logarithmische Skalierung) und in Tabelle 6 dargestellt.

Masse [u]	Zuordnung	Anteil [%]
32	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	$98,83 \pm 2,96$
33	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}, ^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	$0,18 \pm 0,01$
34	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}, ^{18}\text{O}^{16}\text{O}, ^{17}\text{O}^{17}\text{O}$	$0,46 \pm 0,01$
35	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}, ^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	$0,02 \pm 0,00$
36	$^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	$0,04 \pm 0,00$

Tabelle 6: Zuordnung der Peaks der Luftprobe bei $(8,0 \pm 2,4) \cdot 10^{-5}$ mbar

Seien $i_{16\text{O}}$, $i_{17\text{O}}$ und $i_{18\text{O}}$ die Anteile von ^{16}O , ^{17}O bzw. ^{18}O im Isotopenspektrum des Sauerstoffs in der Luftprobe. Der Anteil von der Masse 32 im gemessenen

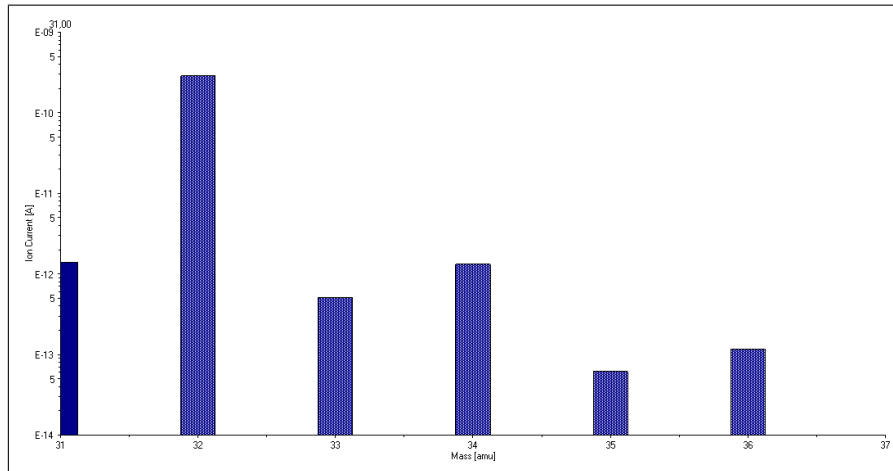


Abbildung 8: Massenspektrum der Luftprobe

Spektrum ergibt sich dann gem. Gl. 5 als

$$i_{32} = i_{16O} \cdot i_{16O} \quad (11)$$

und analog

$$i_{33} = i_{16O} \cdot i_{17O} + i_{17O} \cdot i_{16O} \quad (12)$$

und

$$i_{36} = i_{18O} \cdot i_{18O}. \quad (13)$$

Dieses Gleichungssystem lässt sich auflösen zu

$$\begin{aligned} i_{16O} &= \sqrt{i_{32}} = 9,94 \\ i_{17O} &= \frac{i_{33}}{2\sqrt{i_{32}}} = 0,009 \\ i_{18O} &= \sqrt{i_{36}} = 0,20 \end{aligned}$$

mit den Fehlern nach Gauß

$$\begin{aligned} \Delta i_{16O} &= \Delta i_{32} \cdot \frac{1}{2\sqrt{i_{32}}} \\ \Delta i_{17O} &= \sqrt{\left(\frac{\Delta i_{33}}{2\sqrt{i_{32}}}\right)^2 + \left(\Delta i_{32} \frac{i_{33}}{4\sqrt{i_{32}^3}}\right)^2} \\ \Delta i_{18O} &= \Delta i_{36} \cdot \frac{1}{2\sqrt{i_{36}}} \end{aligned}$$

Mit einer neuen Normierung sodass $i_{16O} + i_{17O} + i_{18O} = 100$ erhält man

$$\begin{aligned} i_{16O} &= 97,94 \pm 1,47 \\ i_{17O} &= 0,09 \pm 0,01 \\ i_{18O} &= 1,97 \pm 0,03 \end{aligned}$$

Die Literaturwerte sind 99,757, 0,038 bzw. 0,205 Prozent [4]. Wir haben also zu viel ¹⁸O gemessen. Möglicherweise wurden noch andere Moleküle als die in 6 angegebenen gemessen, sodass die jeweiligen Messwerte um diese Störgrößen hätten korrigiert werden müssen.

4.3 Fragmentierung

4.3.1 Massenspektrum von SF_6

Zuletzt sollte das Massenspektrum von Schwefelhexafluorid aufgenommen werden. Hierbei trat allerdings das Problem auf, dass das Einlasssystem einen Defekt hatte, denn die Luftzufuhr ließ sich nicht mehr schließen, sodass zunächst auch keine reine SF_6 -Probe eingelassen werden konnte. Es wurden einige Versuche angestellt, die Luftzufuhr zu verkleben oder anders zu schließen. Durch die großen Druckunterschiede ist dies aber bei den ersten Versuchen fehlgeschlagen und die Abdichtungsfolie ist geplatzt. Schließlich funktionierte es zunächst, die Folie mit Alufolie zu verstärken, sodass SF_6 eingelassen werden konnte. Am Ende des Versuchs stellt sich heraus, dass auch diese behelfsmäßige Abdichtung ein Leck hatte. Wir hoffen, dass die zuvor eingelassene Probe dennoch einigermaßen frei von Verunreinigungen durch Luft ist.

Die gemessenen Massenspektren sind in den Abbildungen 9 bis 10, sowie in Tabelle 7 dargestellt, wobei die Spalte „Anteil 1“ zu einem Druck von $(4,7 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$ mbar und die Spalte „Anteil 2“ zur einem Druck von $(7,2 \pm 2,2) \cdot 10^{-5}$ mbar gehört. Da die Peaks im letzten Fall deutlicher hervortreten, sind die Werte nach dieser Spalte sortiert. In der rechten Spalte befinden sich Literaturwerte nach [5].

SF_6 hat eine Masse von 146u. Wie in den Abbildungen zu sehen, konnte kein SF_6 in der Probe nachgewiesen werden. Die Ursache ist, dass das Molekül bei der Ionisation zerbricht und nur noch die Fragmente SF_5 , SF_4 usw. nachgewiesen werden können.

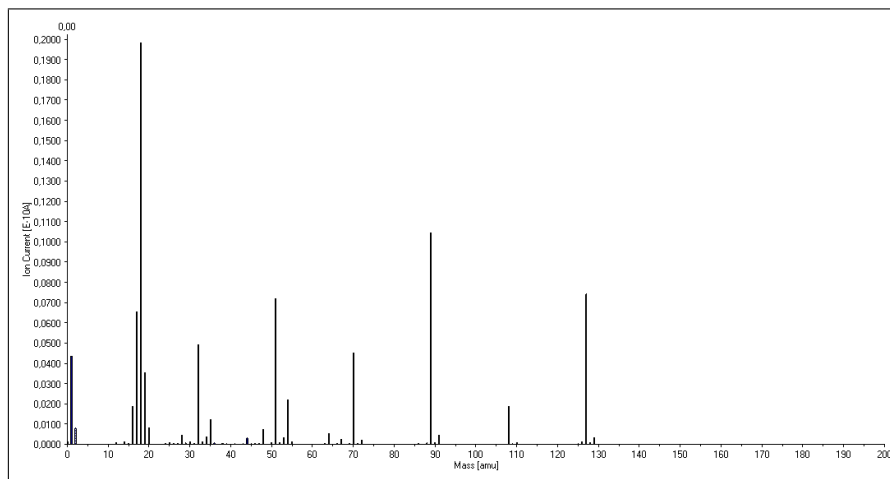


Abbildung 9: Massenspektrum von SF_6 bei $(4,7 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$ mbar

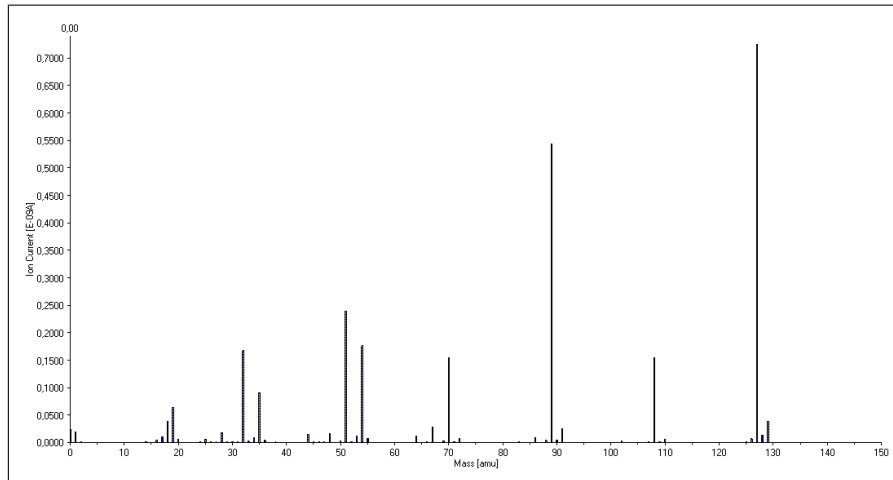


Abbildung 10: Massenspektrum von SF_6 bei $(7,2 \pm 2,2) \cdot 10^{-5}$ mbar

Masse [u]	Zuordnung	Anteil 1 [%]	Anteil 2 [%]	Literaturwert [%]
127	SF_5^+	8,74	26,78	59,1
89	SF_3^+	12,31	20,1	14,7
51	SF^+	8,47	8,84	8,0
54	SF_4^{++}	2,6	6,52	3,7
32	S^+	5,78	6,19	2,4
108	SF_4^+	2,21	5,73	5,5
70	SF_2^+	5,29	5,71	3,2
35	SF_2^{++}	1,45	3,37	1,7
19	F^+	4,17	2,37	0,7

Tabelle 7: Zuordnung der SF_6 -Peaks

Im ersten gemessenen Spektrum ist außerdem noch sehr viel (23,5%) Wasser enthalten, im zweiten Spektrum hingegen nur noch 1,4 %. Diese Anteile hätten eigentlich nicht vorkommen dürfen, da die Apparatur vorher komplett mit SF_6 gespült wurde.

Bemerkenswert ist auch, dass die Spektren sich so stark unterscheiden, obwohl nur der Druck des Gases geändert wurde. Wir können uns das nur durch ein Leck erklären. Möglich ist auch, dass die Unterschiede dadurch hervorgerufen werden, dass bei der Elektronenstoßionisation bei unterschiedlichem Druck unterschiedliche Fragmente entstehen.

Unsere Messwerte stimmen nicht gut mit den Literaturwerten überein. Aber immerhin die Reihenfolge in der Häufigkeit wurde in etwa getroffen. Offenbar liegt ein systematischer Fehler vor, denn unsere gemessene Häufigkeit für SF_5 ist zu klein, während die Messwerte für die übrigen Fragmente zu groß sind. Wir erklären uns dies durch eine Fragmentierung des SF_5 in kleinere Fragmente.

5 Schlussbemerkungen

Auch wenn viele Versuche nicht so funktioniert haben, wie sie sollten, insbesondere durch das Problem mit dem fehlerhaften Ventil, das danach nicht mehr korrekt abgedichtet werden konnte, haben wir einiges über Vakuumtechnik und Massenspektrometrie gelernt.

Literatur

- [1] Leybold Vakuum: *Grundlagen der Vakuumtechnik*, Köln: Leybold Vakuum GmbH, 1998
- [2] Budzikiewicz: *Massenspektrometrie: eine Einführung*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005
- [3] Pfeiffer Vacuum, Product Information, <http://www.elvac.com.pl/PKR251.pdf>
- [4] Niehaus, Kalzium, Version 2.2.98, <http://edu.kde.org/kalzium>, Isotopentabelle Sauerstoff
- [5] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungsband; 2. Schwefelhalogenide*, Leipzig, 1978
- [6] Versuchsskript