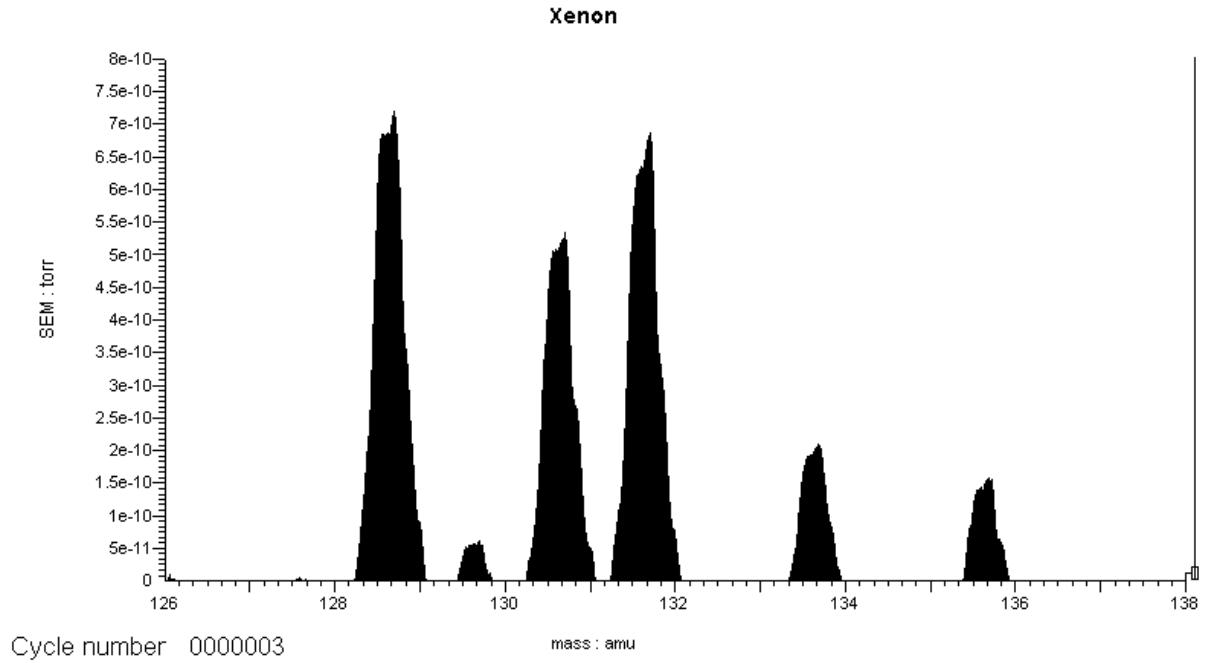


Massenspektrometrie

Praktikumsanleitung



Marcel Merz und Martin Wiesmann (2000)

Contents

1	Einleitung	3
2	Analysator	3
2.1	Theorie des Quadrupolfeldes	3
2.2	Stabilitätsdiagramm	6
2.3	Auflösung	7
3	Ionenquelle	7
4	Detektoren	8
4.1	Faraday-Detektor	8
4.2	Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)	8
5	Software	9
5.1	Messmodi	9
5.2	Einstellung der Parameter	10
5.2.1	Profile od. Bar Mode	10
5.2.2	MID Mode	11
5.3	Ampelsymbolik	11
5.4	Grafikfenster	12
5.5	Blockdiagramm	12
5.6	Subtraktion gemessener Blankspektren	12
5.7	Speichern und Laden von Spektren	12
5.8	Datenauswerteprogramm Origin 6.0	13
6	Vakuum- und Einlasssystem	14
6.1	Systembeschreibung	15
6.2	Bedienungsanleitung	15
6.3	Kühlsystem	15
6.4	Heizsystem	15
6.5	Zusatzhinweise	15
7	Aufgabenstellung	16
7.1	Restgasspektrum	16
7.2	Edelgasisotope	16
7.3	Edelgasgemisch	16
7.4	Unbekanntes Gas	16
7.5	Atemgasmessung	16
7.6	Alternative Messungen	17
7.6.1	Sparlampe	17
7.6.2	Alkoholmessung	17
8	Theoretische Aufgaben	17
9	Literaturverzeichnis	19

1 Einleitung

Ein Massenspektrometer ist ein Instrument, welches die Bestimmung der Komponenten eines Gases erlaubt, wobei die Trennung nach der Verhältnissgrösse Masse/Ladung erfolgt. Der grundsätzliche Aufbau ist bei allen Instrumententypen identisch. Man unterscheidet Ionenquelle, Analysator und Detektor. Es gibt verschiedene Systeme:

Ionenfallen-Massenspektrometer
Flugzeit-Massenspektrometer
Magnetisches Sektorfeld-Massenspektrometer
Omeatron
Quadrupol-Massenspektrometer

Wir konzentrieren uns auf den letztgenannten, da dieser im Praktikum verwendet wird.

2 Analysator

Die Massentrennung erfolgt durch ein elektrodynamisches Quadrupolfeld. Es können, abhängig von der angelegten Spannung, nur Teilchen mit bestimmten Masse/Ladung-Verhältnissen das Quadrupolfeld passieren und den Detektor erreichen. Die Aufnahme eines Spektrums erfordert somit das Scannen des entsprechenden Massenbereichs.

2.1 Theorie des Quadrupolfeldes

Ein Quadrupolfeld kann in kartesischen Koordinaten wie folgt beschrieben werden:

$$\vec{E} = \vec{E}(x, y, z) = E_0 \begin{pmatrix} ax \\ by \\ cz \end{pmatrix} \quad (1)$$

Die drei Raumrichtungen sind nicht gekoppelt

1. Maxwellgleichung:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho_e}{\epsilon_0}$$

Unter Vernachlässigung der Raumladung ($\rho_e = 0$) folgt:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (2)$$

aus (1) in (2)

$$E_0(a + b + c) = 0 \quad \rightarrow \quad a + b + c = 0 \quad (3)$$

GL(3) lässt sich erfüllen durch:

$$a = -b \quad (4)$$

$$c = 0$$

Das \vec{E} -Feld kann man mit einem skalaren Potential Φ und einem Vektorpotential \vec{A} beschreiben:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \Phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

Aus der Zeitunabhängigkeit des \vec{E} -Feldes folgt:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$$

wobei

$$\Phi = -\frac{1}{2}E_0(ax^2 + by^2 + cz^2) \quad (5)$$

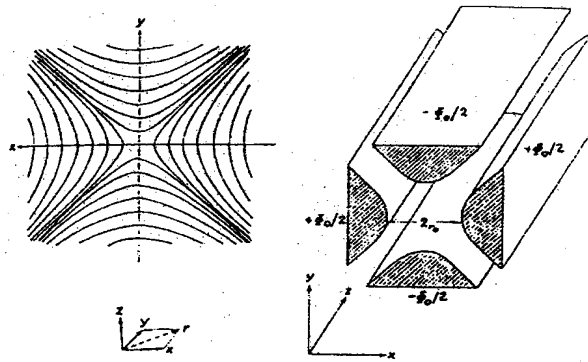
aus (4) in (5)

$$\Phi = -\frac{1}{2}E_0a(x^2 - y^2) \quad (6)$$

erhalten wir die Äquipotentiallinien:

$$\Phi = -\frac{1}{2}E_0a(x^2 - y^2) = c = \textit{konstant}$$

Diese Gleichung beschreibt eine Hyperbel. Das zugehörige Potential kann durch eine Satz von hyperbolischen Zylindern erzeugt werden, wobei jeweils benachbarte Elektroden Potentiale mit entgegengesetzten Vorzeichen tragen.



Figur 1: links: Äquipotentiallinien des Potentials in GL(6)
rechts: Elektrodenanordnung um das Potential in GL(6) zu erzeugen

In der Praxis werden die hyperbolischen Stäbe jedoch durch runde Stäbe angenähert, da sich diese einfacher mit hinreichender mechanischen Genauigkeit herstellen lassen.

allgemein gilt:

$$U = \int d\vec{r} \vec{E}$$

mit der X-Komponente:

$$\int_0^{r_0} dx \frac{2E_0}{r_0} x = -\frac{\Phi_0}{2} \rightarrow E_0 = -\frac{\Phi_0}{2} \quad (7)$$

Aus (7) in (6) mit der Wahl von $a = \frac{2}{r_0}$ erhält man

für das Potential:

$$\Phi = \Phi_0 \frac{x^2 - y^2}{2r_0} \quad (8)$$

Die Bewegungsgleichungen für Ionen mit der Masse m und der Ladung q lautet:

$$m\ddot{\vec{r}} = q\vec{E} = -q\vec{\nabla}\Phi \quad (9)$$

aus (8) in (9) ergeben sich die drei Komponenten

$$\ddot{x} + \left(\frac{q}{mr_0^2}\right) \Phi_0 x = 0 \quad (10)$$

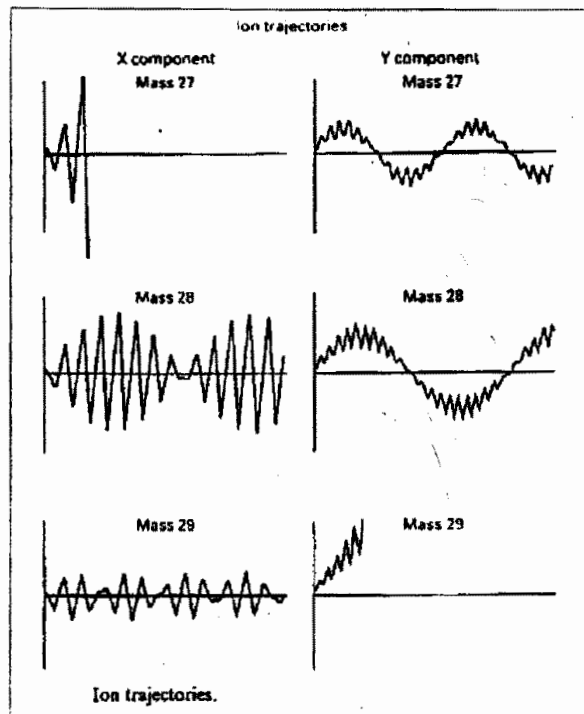
$$\ddot{y} - \left(\frac{q}{mr_0^2}\right) \Phi_0 y = 0 \quad (11)$$

$$\ddot{z} = 0 \quad (12)$$

Aus GL(12) ist ersichtlich, dass sich die Ionen in Z-Richtung (Richtung Detektor) gleichförmig bewegen. Die Lösung der DGL(10) ist eine Sinusschwingung in der XZ-Ebene. Die Ionen werden nie genau auf der Symmetrieachse durch das Feld laufen und erfahren in der XZ-Ebene eine fokussierende Kraft, sie beschreiben eine sinusförmige Bahn. Lösung der DGL(11) ist eine Exponentialfunktion, die Ionen erfahren in der YZ-Ebene eine defokussierende Kraft und gehen an den Wänden verloren. Bei statischen Potentialen können aufgrund der Defokussierung in der YZ-Ebene nur sehr schwere Ionen den Detektor erreichen.

Um stabile Bahnen für alle Massen zu ermöglichen, wird dem statischen Potential eine Wechselspannung überlagert. Das resultierende Potential besteht nun aus zwei Komponenten. Dabei sind schwere Ionen, bedingt durch ihre Trägheit, nicht in der Lage der alternierenden Komponente (Wechselspannung) zu folgen. Ist diese grösser als das statische Potential tendieren die leichten Ionen, welche der alternierenden Komponente folgen können, in der XZ-Ebene zu instabilen Bahnen mit immer grösser werdenden Auslenkungen. Die X-Achse entspricht damit einem Hochpass-Massenfilter. Umgekehrte Verhältnisse liegen in der YZ-Ebene vor. Die Bahnen leichter Ionen können durch die alternierende Komponente bei geeigneter Frequenz und Grössenordnung stabilisiert werden. Die Y-Achse entspricht also einem Tiefpass-Massenfilter.

Die beiden Komponenten ergeben zusammen einen Massenfilter mit einer bestimmten Durchlasscharakteristik. Die Ionenbahnen (Trajektorien) sind je nach angelegtem Potential nur für einen kleinen Bereich der Masse/Ladung-Verhältnis stabil.



Figur 2: Trajektoeren von Ionen verschiedener Masse:

Oben: Leichte Ionen folgen der Wechselspannung und werden in X-Richtung abgelenkt.

Mitte: Nur Masse 28 erreicht in diesem Beispiel den Detektor.

Unten: Schwere Ionen werden in Y-Richtung abgelenkt, da sie zu träge sind, um der Wechselfeldspannung folgen zu können.

Konkret wird folgendes Potential, bestehend aus einer statischen und einer alternierenden Komponente, an die Elektroden angelegt:

$$\Phi_0 = U - V \cos(\omega t)$$

Die Bewegungsgleichungen haben nun folgende Form:

$$\ddot{x} + \left(\frac{q}{mr_0^2} \right) (U - V \cos(\omega t)) x = 0 \quad (13)$$

$$\ddot{y} - \left(\frac{q}{mr_0^2} \right) (U - V \cos(\omega t)) y = 0 \quad (14)$$

$$\ddot{z} = 0$$

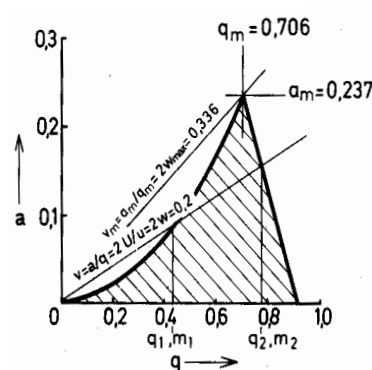
GL(13) und (14) sind Spezialfälle der Matthieu'schen Differentialgleichungen. eine weiterführende Diskussion findet man in [1] Seite 114 ff.

2.2 Stabilitätsdiagramm

Damit ein Ion den Detektor erreichen kann, muss sowohl in X- wie auch in Y-Richtung eine stabile Bahn vorliegen. Im Stabilitätsdiagramm sind jene Bereiche dargestellt, in denen in beiden Richtungen Stabilität herrscht. Wir definieren folgende Größen:

$$a = \frac{4eU}{m\omega^2 r_0^2} \quad q = \frac{2eV}{m\omega^2 r_0^2} \quad (15)$$

Der Quotient $v = \frac{a}{q} = \frac{2U}{V}$ ist unabhängig vom Masse/Ladung-Verhältnis und entspricht der Steigung der sogenannten Arbeitsgeraden. Von den verschiedenen Möglichkeiten zur Aufnahme eines Massenspektrums mit dem Massenfilter wählt man meist diejenige, bei der die Frequenz ω und das Spannungsverhältnis v festgehalten werden, während man die Spannungen U und $V = \frac{2U}{v}$ variiert. Figur 3 zeigt, dass das Verhältnis $v = 0.2$ alle Parameterwerte q im Bereich $q_1 \dots q_2$, d.h. nach GL(15) im Bereich $m_1 \dots m_2$ stabile Bahnen liefern. Durch Annäherung von v nach $v = 0.336$ verkleinert man den durchgelassenen Massebereich.



Figur 3: Stabilitätsdiagramm mit zwei verschiedenen Arbeitsgeraden und schraffiertem stabilem Gebiet

2.3 Auflösung

Die Auflösung beschreibt die Fähigkeit des Spektrometers verschiedene Masse/Ladungs-Verhältnisse zu trennen. Eine gebräuchliche Definition für Massenspektrometer:

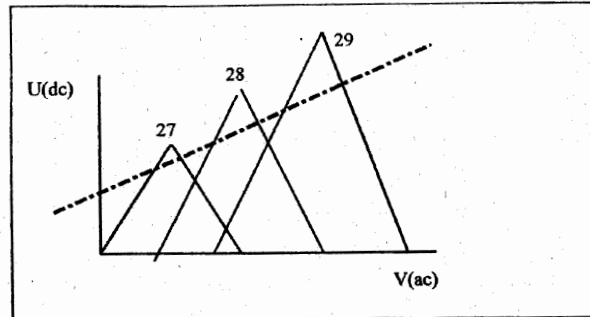
Auflösung r (resolution): $r_{10} = \frac{m}{\Delta m}$ (wobei Δm bei 10% des Signalpeak gemessen wird)

Damit sind benachbarte Signale gleicher Höhe gut aufgelöst, die Definition lässt jedoch das Problem der Detektion kleiner Signale neben einem grossen Signal offen.

Je nach Durchlasscharakteristik des Quadrupols, können die Peaks der einzelnen Massen nicht mehr voneinander unterschieden werden. Durch eine Anpassung der Arbeitsgeraden kann jedoch die Auflösung zu Lasten der Signalintensität verbessert werden:

geringe Auflösung \iff hohe Intensität

hohe Auflösung \iff geringe Intensität



Figur 4: Arbeitsgerade, welche eine gute Auflösung garantiert. Die stabilen Gebiete der Massen 27, 28, 29 überschneiden sich im Bereich der Geraden nicht, dafür sind ihre Peaks entsprechend kleiner.

Die Betriebssoftware enthält die zwei Parameter *resolution* und *delta-m* um die Auflösung zu beeinflussen:

resolution: Steigung der Arbeitsgeraden (grösserer Einfluss bei hohen Massen)
delta-m: Y-Achsenabschnitt der Arbeitsgeraden (grösserer Einfluss bei tiefen Massen)

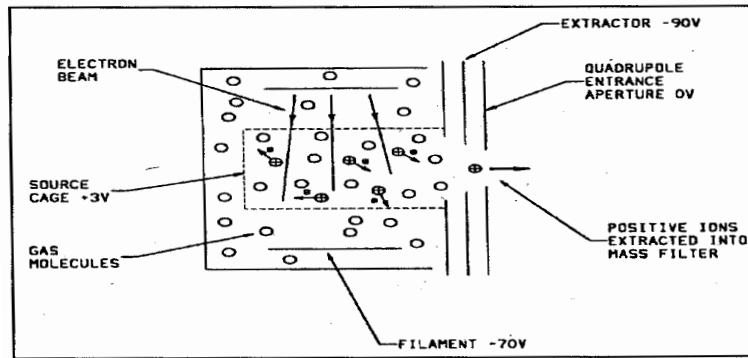
3 Ionenquelle

Damit im Analysator eine Massentrennung vorgenommen werden kann, müssen die Gasteilchen der Probe zunächst in der Ionenquelle ionisiert werden. In der Ionenquelle des Praktikumversuchs geschieht dies durch Elektronenstossionisation. Dabei treten aus einem glühenden Filament Elektronen aus, welche dann in einem elektrischen Feld beschleunigt werden (zwischen 1 und 2 in Figur 5 mit Standard-Beschleunigungsspannung von 70V). In der Probenkammer stossen die Elektronen mit den ungeladenen Gasatomen oder -molekülen zusammen, wodurch diese ionisiert werden (Voraussetzung: Ionisationsenergie \leq Elektronenenergie). Im wesentlichen werden dabei einfach positiv geladene Ionen erzeugt. Die ionisierten Atome, resp. Moleküle werden in Richtung Analysator und Detektor beschleunigt.

Verschiedene Faktoren beeinflussen die Ionisationsausbeute:

- je stärker der elektrische Strom durch das Filament gewählt wird, desto mehr Elektronen werden emittiert (allerdings besteht kein linearer Zusammenhang)
- mit zunehmender Beschleunigungsspannung wächst die Elektronenenergie und damit das Ionisationsvermögen (Der Ionisationsquerschnitt ist maximal bei etwa 70eV)
- Ionisationsquerschnitt des Probengases
- mittlere freie Weglänge der Elektronen im Ionisationsvolumen (= Druck)

Zu beachten ist ferner, dass bei Molekülen neben der Ionisation durch Elektronenstöße auch Bruchstücke der Moleküle erzeugt werden (Fragmentierung). Mit zunehmender Elektronenenergie steigt die Wahrscheinlichkeit einer Mehrfach-Ionisation und der Fragmentierung. Die Wahrscheinlichkeit einer einfachen Ionisation ist etwa eine Größenordnung höher im Vergleich zur Mehrfachionisation.



Figur 5: schematische Darstellung der Ionenquelle

4 Detektoren

Im Detektor wird der Ionenstrom gemessen. Das Spektrometer im Praktikum bietet zwei Detektoren zur Auswahl an: den Faraday-Detektor und der Sekundärvelektronenvervielfacher (SEV).

4.1 Faraday-Detektor

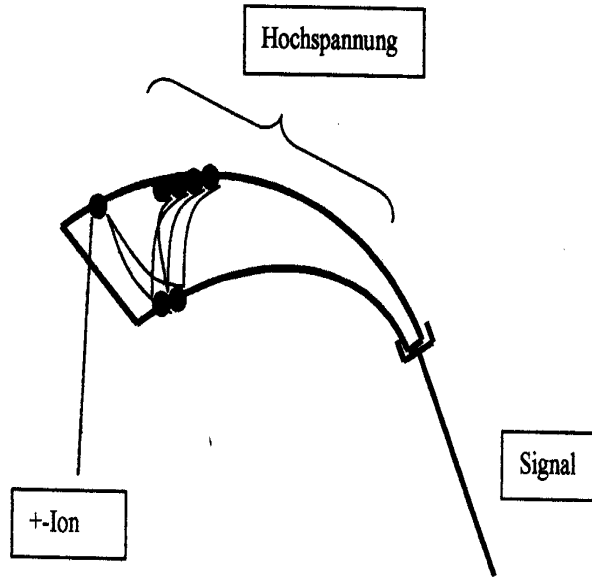
Der Faraday-Detektor besteht aus einer passiven leitenden Oberfläche (Auffänger), auf den die Ionen auftreffen. Der resultierende Elektronenstrom wird mit einem empfindlichen Elektrometer über einen Verstärker gemessen. Sekundärelektronen, erzeugt durch die auftreffenden Ionen, werden durch eine Supressor-Elektrode unterdrückt, um eine Verfälschung der Messung zu verhindern. Die Nachweisgrenze liegt bei einem Partialdruck von ca. 10^{-11} Torr, welcher einem Ionenstrom von ca. 10^{-15} Ampère entspricht.

4.2 Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)

Der Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), auch Channeltron genannt, verfügt über eine Oberfläche, welche Sekundärelektronen emittieren kann. Ein einzelnes auf die Oberfläche des Detektors auftreffendes Ion oder Elektron generiert zwei bis drei weitere Elektronen, die im elektrischen Feld des SEV beschleunigt werden. Jedes dieser Elektronen führt weitere Kollisionen an der Oberfläche aus, so dass es schliesslich zu einer Elektronenlawine kommt. Die Leistung für die Erzeugung dieser Elektronenlawine wird durch eine an den SEV angelegte Hochspannung (800-3000 Volt) zur Verfügung gestellt. Die mit dem einem SEV erzielbare Verstärkung liegt im Bereich von 10^2 bis 10^8 . Die effektive Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit wird aber beschränkt durch das Rauschen der Ionenstatistik (Poissonverteilung). Bei einem Partialdruck von 10^{-14} Torr resultiert ein Ionenstrom von 6 Ionen/Sekunde. Damit beträgt das Rauschen allein aufgrund der Ionenstatistik $\frac{\sqrt{6}}{6} = 40\%$. Der minimal nachweisbare Partialdruck liegt also im Bereich von 10^{-14} Torr.

Durch das ständige Bombardement der Oberflächenschicht ist diese einem Alterungsprozess unterworfen. Mit einer entsprechend höheren Spannung kann die Alterung in gewissen Grenzen kompensiert werden. Ein weiteres Problem kann bei hoher Spannung (3000V) und schlechtem Vakuum auftreten, die sogenannte Ionenrückkopplung: Gegen den Ausgang des Channeltron erzeugt die Elektronenlawine

durch Stöße ein oder mehrere positive Ionen, welche durch das elektrische Feld zum Eingang zurückbeschleunigt werden, wo sie eine erneute Elektronenlawine auslösen und somit Mehrfachpulse erzeugen. Um diese Rückkopplung zu unterdrücken, haben die Channeltrons eine gekrümmte Geometrie.



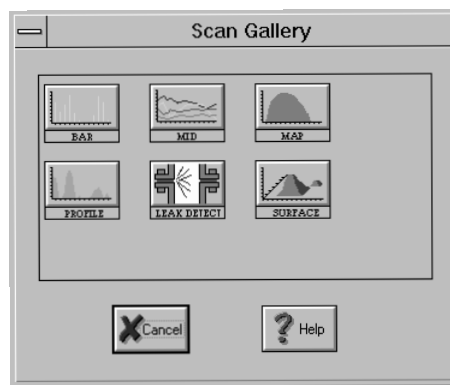
Figur 6: schematische Darstellung eines Channeltrons

5 Software

Mit dem Programm Hiden Analytical wird der Massenspektrometer gesteuert und die Datenaufnahme kontrolliert. Das Programm läuft unter Windows 3.11. Geben Sie zunächst, nach dem aufstarten des Computers, *win* ein. Wählen Sie dann im Fenster Hiden Applications das Programm MASoft.

5.1 Messmodi

Bevor Sie mit der Aufnahme eines Spektrums beginnen können, müssen Sie den Messmodus festlegen. Klicken Sie in der Befehlszeile *Gallery* an. Es stehen sechs verschiedene Messmoden zur Verfügung:



Figur 7: Gallery

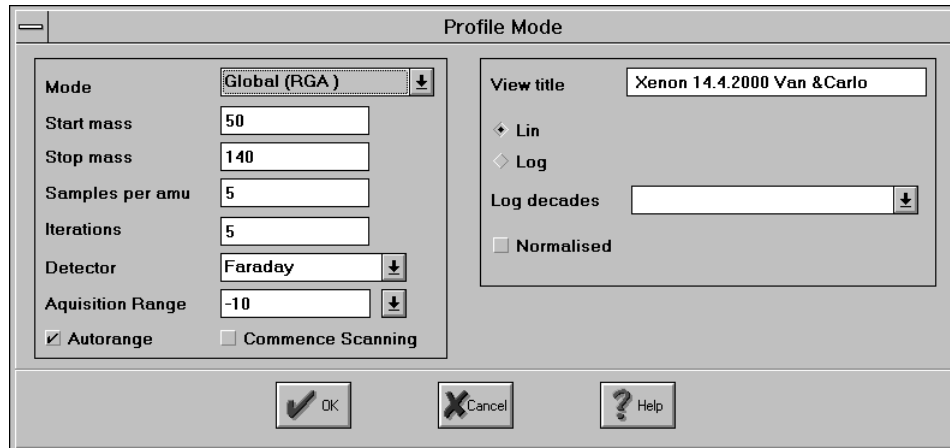
- Bar
- Profile
- MID
- Leak Detect

- MAP
- Surface

Für das Praktikum werden nur die drei ersten Moden benötigt. Mit Bar und Profile können kontinuierliche Massenspektren aufgenommen werden. Im MID Mode werden einzelne benutzerdefinierte Massen auf deren zeitliche Veränderung gemessen.

5.2 Einstellung der Parameter

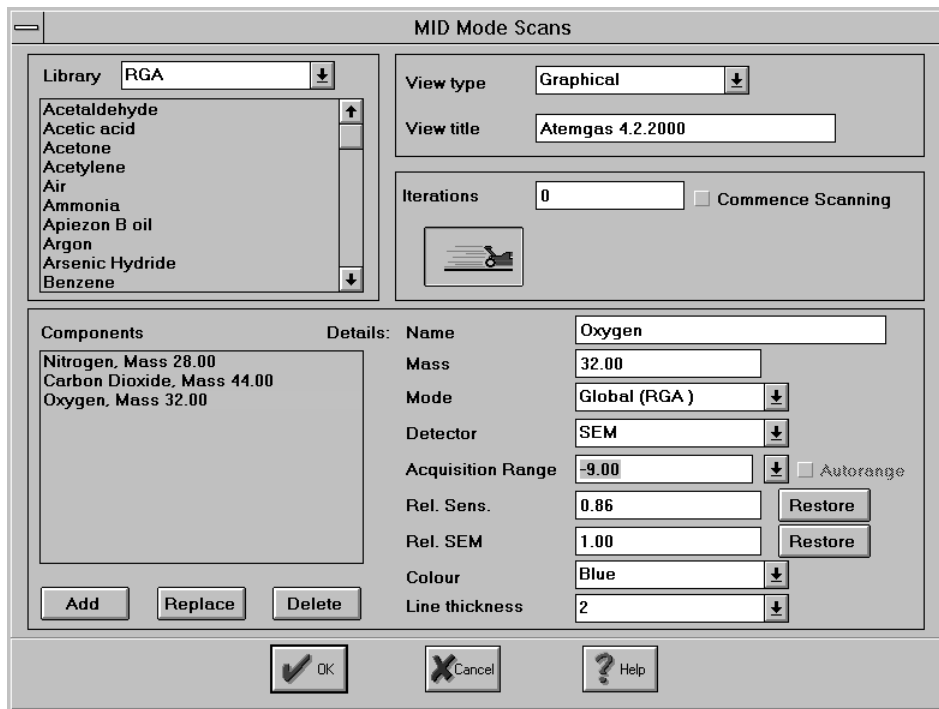
5.2.1 Profile od. Bar Mode



Figur 8: Profile Mode

Geben Sie mit Start/Stop mass den gewünschten Messbereich an. Wählen Sie dann den Detektor und die Anzahl Messpunkte. Unter View title kann der Spektrumtitel eingegeben werden. Für die Nachweisempfindlichkeit (Aquisition Range) Werte zwischen -10 und -5 wählen. Lin/Log für die Darstellung der Y-Achse.

5.2.2 MID Mode



Figur 9: MID Mode

Die nachzuweisenden Elemente oder Moleküle sind unter Details einzugeben. Name, Masse und Farbe des Graphen wählen, und mit Add in die Liste aufnehmen. Mit Delete können Listenelemente wieder gelöscht werden. Der Rennwagen muss vollständig im Tastenfeld sichtbar sein (Tempo der Datenaufnahme).

5.3 Ampelsymbolik



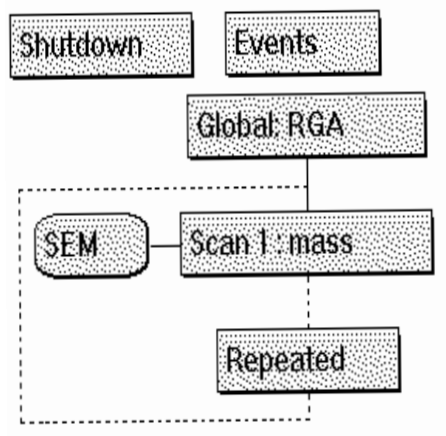
Figur 10: Befehlszeile

- grünes Feld: Start der Datenaufnahme. Am Interface müssen nacheinander Run, Filament 2 und Emission aufleuchten. Es wird nun ein Blockdiagramm- und Grafikfenster geöffnet.
- gelbes Feld: Datenaufnahme wird nach vollständigem Scandurchlauf beendet.
- rotes Feld: Die Datenaufnahme wird sofort abgebrochen.
- Blitz: Setzt die Parameter im Global RGA
- Durchgestrichener Blitz: Setzt die Parameter im ShutDown Umgebung. Während einer Messung sollte diese Funktion nicht benützt werden.

5.4 Grafikfenster

Nachdem die Datenaufnahme gestartet wurde, erscheint ein Grafik- und ein Blockdiagrammfenster. Durch doppelklicken auf den Achsen kann der Ausschnitt und die Skalierung festgelegt werden. Unter Views, Graphical kann der Spektrumtitel gesetzt werden.

5.5 Blockdiagramm



Figur 11: Blockdiagramm

Gobal RGA: Im Fenster Environment Editor können unter anderem folgende Parameter festgelegt werden:

Resolution (0)
delta-m (50)
electron-energy (70)

In der Klammer sind typische Parameterwerte angegeben, welche den Messungen angepasst werden müssen.

Scan mass : Massebereich und Anzahl Messpunkte.
SEM/Faraday : Detektor
Repeated : Anzahl Cycles oder continuous scanning.

Beim Öffnen von gespeicherten Messungen erscheint nur das Blockdiagramm. Um das dazugehörige Grafikfenster zu öffnen einmal Scan.mass anklicken, dann in der Befehlszeile das FelddstecherIcon anklicken.

5.6 Subtraktion gemessener Blankspektren

Es ist sinnvoll, unmittelbar vor dem einlassen der Gasprobe ein Restgasspektrum aufzunehmen. Dieses kann dann vom Spektrum abgezogen werden. Es müssen beide Messungen mit dem Grafikfenster geöffnet werden. Unter Window den Befehl Tile vertical eingeben. Jetzt das RG-Spektrum aktivieren und unter Views, Source view wählen. Dann die zweite Grafik aktivieren und wieder unter View, den Befehl Background subtract wählen.

5.7 Speichern und Laden von Spektren

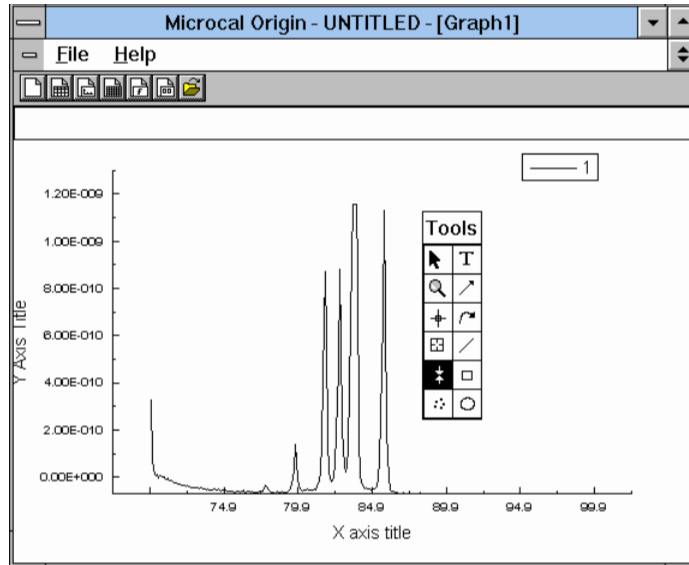
Da Sie verschiedene Spektren aufnehmen und abspeichern werden, empfehle ich Ihnen einen eigenen Ordner auf der Festplatte einzurichten, damit Sie alle Ihre Daten beieinander haben und sie so auch

schnell wieder finden. Um ein aufgenommenes Spektrum abzuspeichern, wählen Sie unter 'File' 'Save' oder 'Save as'. 'Save as' benötigen Sie, wenn Sie ein Spektrum zum ersten Mal abspeichern, da Sie dort den Namen und den Ort des Files bestimmen können.

Um gespeicherte Daten hervorzurufen wählen Sie unter 'File' 'Open'.

Wenn Sie nicht nur den letzten Scan-Durchgang (cycle) ansehen wollen, sondern auch alle anderen Durchgänge, dann können Sie dies tun unter 'Views': 'Graphical': 'Mode': 'Historical Data'.

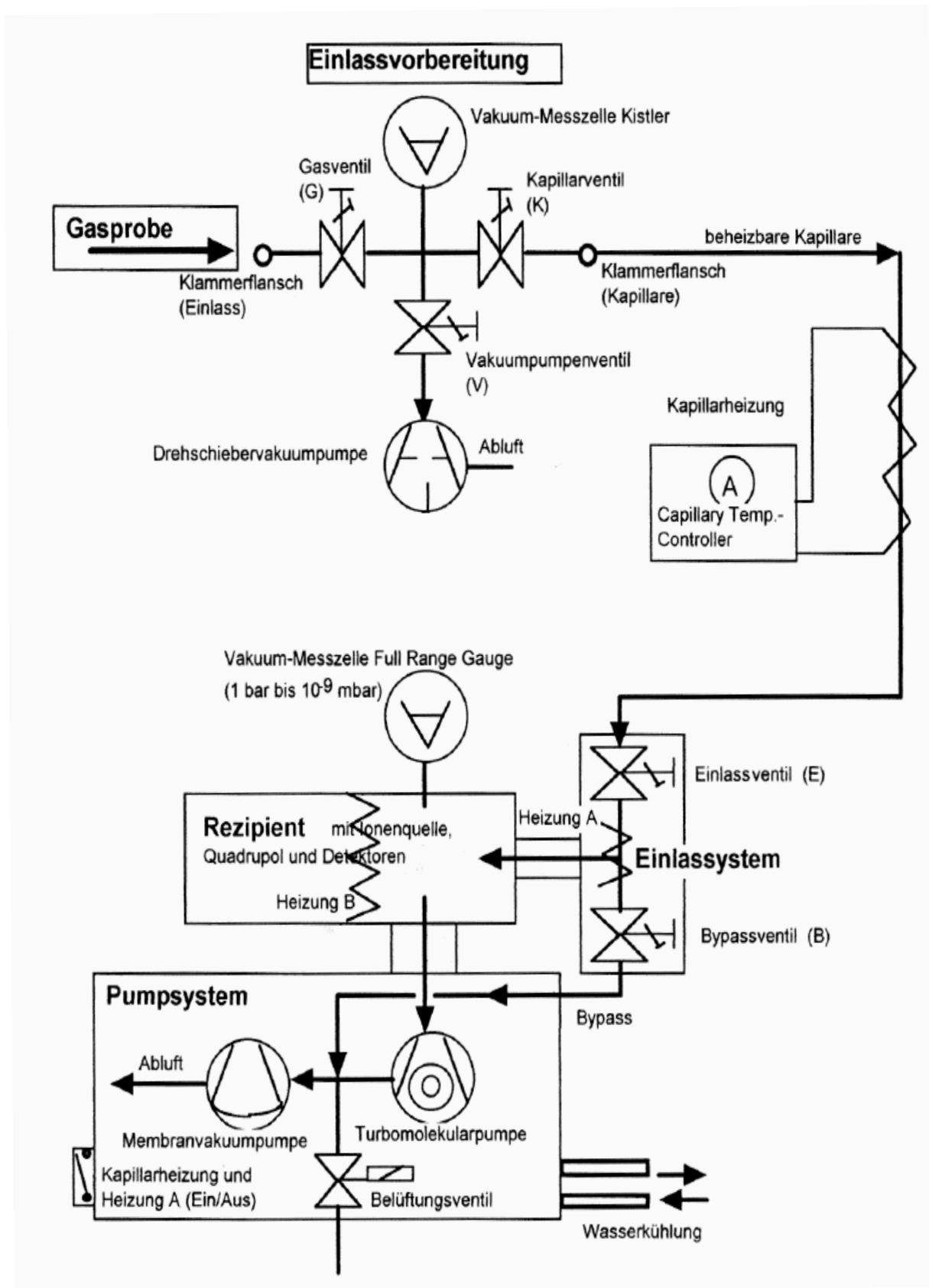
5.8 Datenauswerteprogramm Origin 6.0



Figur 12: Programm Origin

Die Messdaten können mit dem Programm Origin weiter bearbeitet werden. So können insbesondere die Flächen unter dem gemessenen Masseprofil berechnet werden.

Export ins Origin: Datei mit Grafikfenster öffnen. Unter File den Befehl Export wählen. Im Fenster Save as, AsciiFiles und Namen der Datei (*.csv) wählen. Im Fenster Cycles selection die Anzahl der Scandurchgänge eingeben. Nun das Programm Origin 4.1 starten. Unter File den Befehl Import wählen, und gewünschte Datei im Fenster File open öffnen. Bearbeitung der Daten: Die Messdaten aktivieren und mit Plot (Line) darstellen. Die Achsen anklicken und Null setzen damit integriert werden kann. Unter Analytical Integration wählen, und mit den entgegengesetzten Pfeilen die Integrationsgrenzen festlegen.



Figur 13: schematische Übersicht des Vakuum- und Einlasssystems

6.1 Systembeschreibung

Im Probereservoir, zwischen Gas- und Kapillarventil, wird mit einer Drehschiebervakuumpumpe ein Vorvakuum erzeugt. Der Druck wird mit einer Kistlerzelle gemessen. Die Gasprobe wird aus dem Probereservoir über das Einlasssystem (Ventile B & E) in die Messeinheit des Massenspektrometers eingelassen. In der Messeinheit herrscht ein Hochvakuum von ca. 10^{-8} mbar. Hergestellt wird es durch zwei in Serie geschaltene Pumpen. Die Membranpumpe arbeitet gegen Luftdruck und erzeugt ein Vorvakuum von 10^{-3} mbar. Die dahintergeschaltene Turbomolekularpumpe benötigt dieses Vorvakuum, da sie nicht gegen Atmosphärendruck anpumpen kann. Sie erzeugt das Hochvakuum von 10^{-7} bis 10^{-8} mbar.

6.2 Bedienungsanleitung

1. Probenreservoir abpumpen : Vakuumventil (V) öffnen. Kapillarventil (K) & Gasventil (G) schliessen. Das Druckmessgerät (grauer Kasten mit rotem Display) einschalten. Der Druck sollte bei 0 mbar liegen.
2. Einlassen der Gasprobe : Vakuumventil schliessen und Gasventil öffnen. Das Messgerät zeigt den Druckanstieg im Probereservoir an. Anschliessend das Gasventil wieder schliessen.
3. Das Einlasssystem : Bypassventil (B) ein wenig öffnen. Einlassventil (E) nur wenige Winkelgrade öffnen. Den Druck am grünen Display des Pumpsystems überwachen. Er darf nicht über $2 \cdot 10^{-6}$ mbar steigen. Jetzt kann das Kapillarventil (K) geöffnet werden. Das einfliessen der Gasprobe ist am sinkenden Druck im Probenreservoir erkennbar.
4. Beenden des Gaseinlasses : Kapillarventil & Einlassventil schliessen. Das Bypassventil kann offen bleiben. So werden die restlichen Gasbestandteile im Massenspektrometer schneller abgesaugt.

6.3 Kühlsystem

Das System besitzt eine Luftkühlung (eingebauter Ventilator) und eine Wasserkühlung. Die Wasserkühlung muss während dem Arbeiten mit dem Massenspektrometer permanent in Betrieb sein. Dazu den Wasserhahn am Boden etwas öffnen und den Durchflussmesser beachten.

6.4 Heizsystem

Mit der Umgebungsluft gelangt Wasserdampf ins System. Dieser schlägt sich dann als Kondensat an den Wänden des Massenspektrometers nieder. Durch das Heizen der Kapillare, des Einlasssystems und des Quadrupols werden die Adhäsionskräfte zwischen den Molekülen und den Innenwänden überwunden. Der Wasserdampf wird dann mit dem Restgas von der Turbomolekularpumpe abgesaugt. Für die Messung mit Edelgasen muss die Heizung nicht eingeschaltet werden. Bei der Atemgasmessung gelangt viel Wasserdampf ins System. Es muss die Kapillarheizung und Heizung A (Übersicht) ca. 5 Minuten vor der Messung in Betrieb genommen werden : Der orangefarbene Schalter an der Stirnseite des Spektrometers einschalten. Die Temperatur in Kapillare und Einlasssystem steigt über $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Damit wird die Kondensation des in der Atemluft vorhandenen Wasserdampfes verhindert.

6.5 Zusatzhinweise

Wenn der Druck in der Messeinheit über 10^{-5} mbar steigt, werden Ionenquelle und Detektor automatisch ausgeschaltet. Dies verhindert Schäden durch elektrische Überschläge und ein Durchbrennen des Filaments.

Das Tastenfeld an der Stirnseite des Pumpsystems darf nur vom Assistenten bedient werden.

Von Zeit zu Zeit sollte der Rezipient und das Einlasssystem ausgeheizt werden, um die Qualität des

Vakuums zu erhalten und die Kondensate an den Innenwänden abzupumpen. Zusätzlich zur Kapillarheizung und Heizung A (s.o.), muss die Heizung B eingeschaltet werden. Heizung B besteht aus einem Heizband, das um die Flansche des Quadrupols gewickelt ist. Es ist mit einem roten und blauen Kabel mit einem Variac (regelbarer Transformator) unter dem Tisch verbunden (Einstellung: 90V). Um die Heizung in Betrieb zu nehmen muss nur der Netzstecker des Variac eingesteckt werden. Es sollte mindestens 30 Minuten geheizt werden.

7 Aufgabenstellung

Für jede Messaufgabe werden Lernziele formuliert. Die Ziele dienen Ihnen als Orientierung über den Lernzuwachs, den Sie erlangen sollten. Sie können die Ziele auch verwenden, um Ihren Bericht zu strukturieren.

7.1 Restgasspektrum

Ziele : Aufnahme eines Restgasspektrums

Die Vorhandenen Komponenten im Spektrum identifizieren.

Die Anteile der Restgaskomponenten abschätzen (vgl. mit Luft).

Den Einfluss der Betriebsparameter Resolution, delta-m und electron-energy untersuchen.

Die Unterschiede der Detektoren SEM und Faraday kennenlernen.

Hinweis : Benützen Sie den Profile oder Bar Mode

7.2 Edelgasisotope

Ziele: Messen Sie die Isotopenanteile von Argon und Neon (alternativ: von Xenon oder Krypton).

Bestimmen Sie jeweils die Intensitäten und die entsprechenden Peakintegrale.

Exportieren und verarbeiten Sie die Daten im Programm Origin.

Vergleichen Sie die gemessenen Isotopenverteilung mit Tabellenwerten und geben sie den Messfehler an.

7.3 Edelgasgemisch

Ziele: Identifizieren Sie die Komponenten eines Edelgasgemischs.

Unterscheiden Sie mehrfachionisierte Massen voneinander.

Erklären Sie den Intensitätsabfall bei schwereren Massen.

7.4 Unbekanntes Gas

Ziele: Identifizierung eines unbekanntes Gases

Nehmen Sie das Spektrum des Gases auf und identifizieren Sie es.

7.5 Atemgasmessung

Ziele: Messen Sie die zeitliche Veränderung der Anteile von Sauerstoff und Kohlendioxid zwischen ein- und ausgeatmeter Luft.

Machen Sie eine Onlinemessung und stellen das Ergebnis grafisch dar.

Überlegen Sie sich ein Verfahren um dieselbe Luft mehrmals ein- und ausatmen zu können.

Achten Sie darauf, dass möglichst keine Raumluft mitgeatmet wird.

Stellen Sie die Kohlendioxidzunahme und die Sauerstoffabnahme grafisch dar.

Hinweis : Planen sie selbstständig das Vorgehen für die Messungen (anpassen des Einlasssystems).

7.6 Alternative Messungen

Machen Sie weitere Messungen von Proben, die Sie analysieren wollen. Überlegen Sie sich ein geeignetes Messverfahren um Ihre Probe untersuchen zu können. Passen Sie gegebenenfalls die Versuchsanordnung Ihrem Experiment an. Bestimmen Sie anhand des Spektrums die Komponenten Ihrer Probe. Hier zwei mögliche Messungen die Sie durchführen können:

7.6.1 Sparlampe

Bestimmen sie die Zusammensetzung des Inhalts einer Stromsparlampe.

7.6.2 Alkoholmessung

Untersuchen Sie die Atemluft nach dem Genuss alkoholischer Getränke und weisen Sie den Alkohol nach.

8 Theoretische Aufgaben

Vor der Durchführung des Versuchs sind die folgenden Aufgaben zu lösen und mit dem Assistenten zu besprechen.

1. Ein Gasmisch besteht aus den Komponenten Methan, Stickstoff und Propan. Folgende Peakhöhen werden gemessen:

1.0012 V auf Masse 16

0.896 V auf Masse 28

0.753 V auf Masse 29

Die Empfindlichkeit des Massenspektrometers wurde wie folgt bestimmt :

10 Volt/Torr für Methan auf Masse 16

15 Volt/Torr für Stickstoff auf Masse 28

5 Volt/Torr für Propan auf Masse 29

Ausserdem wurden in den einzelnen Reingasen die folgenden Peakhöhenverhältnisse gemessen :

Methan $28/16 = 0$; $29/16 = 0$

Stickstoff $29/28 = 0.00769$; $16/28 = 0$

Propan $28/29 = 0.595$; $16/29 = 0.0016$

Bestimmen Sie die Partialdrücke der einzelnen Komponenten im Vorratsbehälter.

2. Aus 7 mg einer Mondbodenprobe der Apollo-17 Mission wurde Argon extrahiert und die folgenden Peakhöhenverhältnisse bestimmt:

$40/36 = 0.9800$

$40/38 = 5.191$

Dann wurde $1.415 \cdot 10^{-5}$ cc (STP) gewöhnliches Argon (aus Luft) zugegeben und die Peakhöhenverhältnisse (Probe & Vergleichsmenge) bestimmt :

$40/36 = 7.747$

$40/38 = 40.86$

Der Blank der Apparatur beträgt 10^{-8} cc (STP) (Isotopenzusammensetzung wie Luftargon) und die Diskrimination $D(36/40) = 0.998$.

Berechnen Sie den ^{40}Ar -Gehalt (in cc/g) der Mondprobe und die wahren (mit dem Blank korrigierten) $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - und $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ Verhältnisse.

Überlegen Sie sich die grundsätzlichen Vorteile einer solchen Isotopenverdünnungsmethode.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Skript Massenspektrometrie und Ionenoptik, Prof. P. Eberhardt, Uni Bern
- [2] MASsoft User Manual, Hiden Analytical
- [3] Vacuum Manuals, Hiden Analytical
- [4] Einführung HAL LC, Hiden Analytical
- [5] Handbuch Vakuumtechnik, Wutz, Adam, Walcher, Vieweg, 6. Auflage (ISBN 3-528-44884-9 25450)