

Vakuumtechnik
Geräte Bauelemente

Vakuum-
Verfahrenstechnik

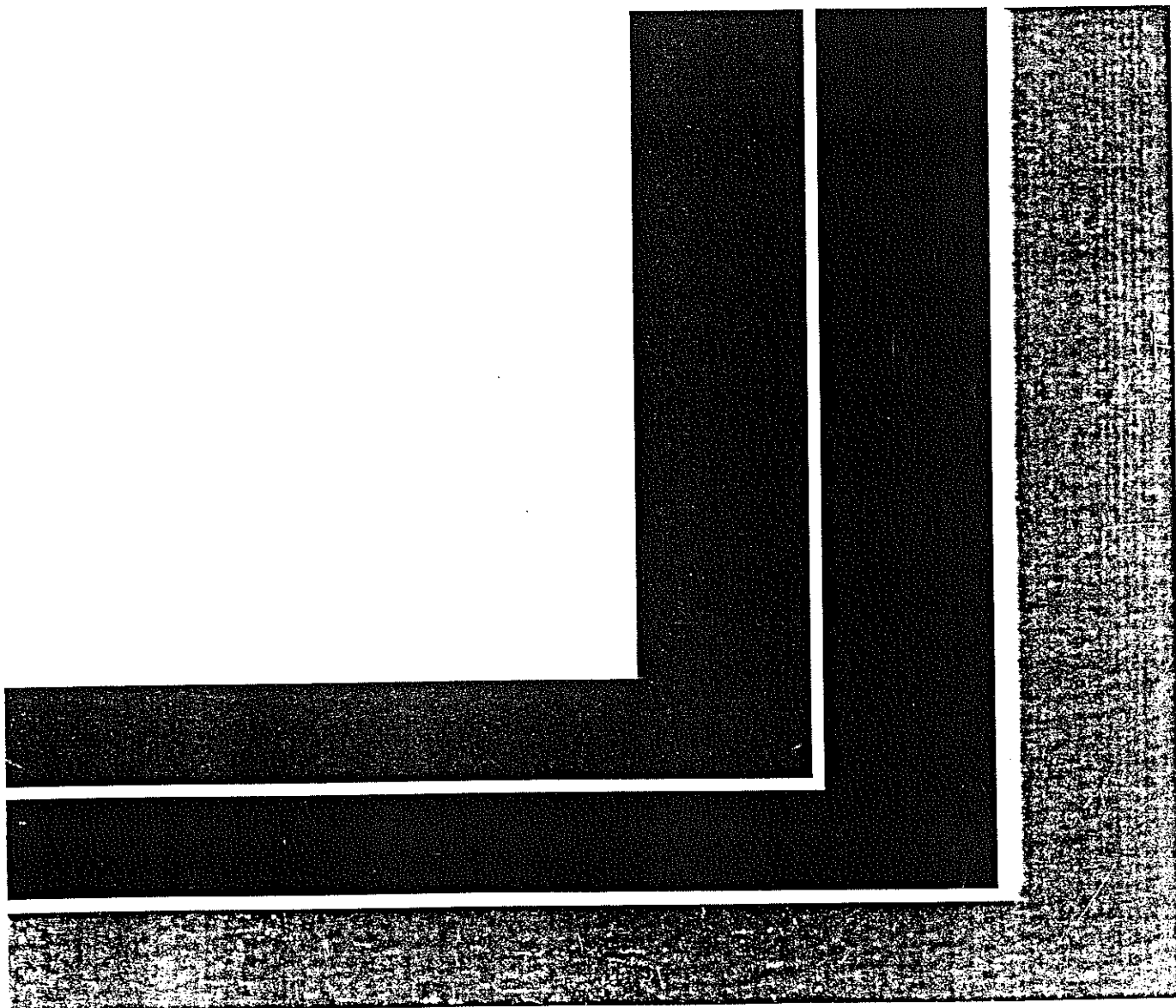
Meß- und
Analystechnik



LEYBOLD-HERAEUS GMBH

TG 15.000 D
Theoretische Grundlagen

Theoretische Grundlagen der QUADRUPOLE- Massenspektrometrie



Inhaltsverzeichnis

- 1 Theoretische Grundlagen der QUADRUPOLE-Massenspektrometrie**
 - 1.1 Allgemeine Angaben**
 - 1.2 Die Ionenquelle**
 - 1.2.1 Die Ionisierungswahrscheinlichkeit
 - 1.2.2 Die Ionenbruchstück-Verteilung
 - 1.3 Die Ionenoptik**
 - 1.4 Das Trennsystem**
 - 1.4.1 Die Ionenbewegung in der X-Z-Ebene
 - 1.4.2 Die Ionenbewegung in der Y-Z-Ebene
 - 1.4.3 Zusammenfassung der X-Z und Y-Z-Ebene
 - 1.4.4 Massenabhängige Transmission
 - 1.4.5 Zusammenfassung Trennsystem
 - 1.5 Nachweissystem (Detektor)**
 - 1.5.1 Faraday-Fänger
 - 1.5.2 Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV, Multiplier)
 - 1.5.2.1 Die Massendiskriminierung
- 2 Die qualitative und quantitative Analyse**
 - 2.1 Qualitative Analyse**
 - 2.1.1 Vorbereitungen
 - 2.1.2 Wahl des Massenbereichs
 - 2.1.3 Wahl des Empfindlichkeitsbereichs
 - 2.1.4 Identifizierung eines unbekannten Gases
 - 2.1.4.1 Beispiel I (Molekülgas)
 - 2.1.4.2 Beispiel II (Elementgas)
 - 2.1.5 Gasgemische
 - 2.1.6 Zusammenfassung
 - 2.2 Quantitative Auswertung**
 - 2.2.1 Vorbereitungen
 - 2.2.2 Berechnung von Partialdrücken aus dem Massenspektrum
 - 2.2.3 Auswertungsbeispiel

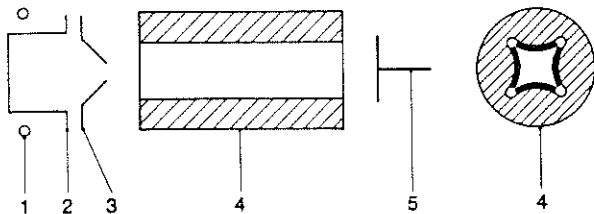
1 Theoretische Grundlagen der QUADRU-POL-Massenspektrometrie

1.1 Allgemeine Angaben

Aufgabe des Massenspektrometers ist es, die zunächst unbekannten Eigenschaften eines Gases qualitativ und quantitativ zu bestimmen.

Das Meßsystem setzt sich aus folgenden Teilsystemen (siehe auch Abb. 1) zusammen:

- Die **Ionenquelle**; hier werden aus neutralen Gasteilchen Ionen erzeugt.
- Die **Ionenoptik**; mit ihrer Hilfe werden die Ionen aus der Ionenquelle abgezogen und in das Trennsystem hineinfokussiert.
- Das **Trennsystem** (1/4); hiermit werden die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/e) getrennt.
- Der **Detektor** (1/5); mit nachfolgender Elektronik, zur Registrierung der Ionen, die das Trennsystem (1/4) passiert haben.



- | | |
|---|---------------|
| 1 Katode | 4 Trennsystem |
| 2 Anode | 5 Detektor |
| 3 Blende, zugleich Totaldruck-Kollektor | |

Abb. 1 Teilfunktionen des Massenspektrometer-Meßsystems (schematisch)

1.2 Die Ionenquelle

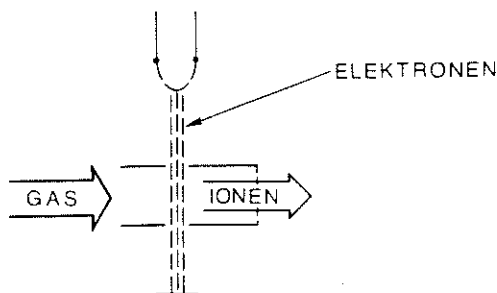


Abb. 2 Ionenquelle

Durch Beschuß mit thermisch emittierten Elektronen (Abb. 2) werden die in der Gasphase im Bereich der Ionenquelle vorhandenen Atome und Moleküle zum Teil ionisiert.

Die Ionenbildung hängt ab von der Energie der Elektronen, die mindestens gleich der Bindungsenergie für n -fach geladene Ionen sein muß. Mit zunehmender

Elektronenenergie steigt die Zahl der erzeugten Ionen bis etwa 200 eV, oberhalb sinkt sie langsam wieder ab (siehe Abb. 3).

Der in Abb. 3 dargestellte Verlauf ist für verschiedene Gase qualitativ vergleichbar, jedoch tritt das Ausbeutemaximum der Ionisierung bei verschiedenen Elektronenenergien auf.

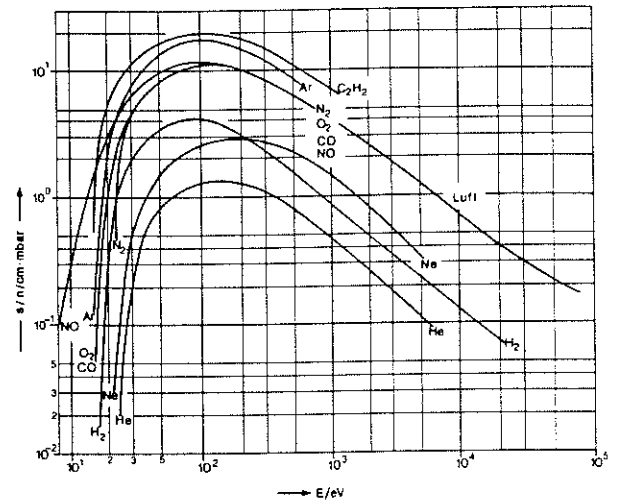


Abb. 3 Spezifische Ionisierung als Funktion der Elektronenenergie für verschiedene Gase

1.2.1 Die Ionisierungswahrscheinlichkeit

Bei der Ionisierung in der Ionenquelle wird das Konzentrationsverhältnis im neutralen Gas (Eingabe) nicht auf das Ionengas (Ausgabe) übertragen. Daher muß ein Multiplikator eingeführt werden, der "Eingabe" und "Ausgabe" miteinander verknüpft.

Die gebräuchlichste Definition dieser Faktoren geht von der Festlegung eines Bezugsgases aus (z.B. Stickstoff) und beschreibt den relativen Unterschied in der Ionenausbeute zwischen dem ionisierten Gas und Stickstoff. Als Begriff hierfür soll die "Relative Ionisierungs-Wahrscheinlichkeit" (JW) eingeführt werden.

Die Ionenausbeute ist im allgemeinen von der Elektronenenergie abhängig. Diese Abhängigkeit ist dann zu beachten, wenn

- die Elektronenenergie eines Massenspektrometers verändert wird, oder wenn
- Referenzdaten aus der analytischen Massenspektrometrie zum Vergleich mit eigenen Messungen herangezogen werden.

Damit die Empfindlichkeit eines Spektrometers möglichst groß ist, muß die Ionenausbeute hoch sein (siehe Abb. 4).

Deshalb arbeiten die meisten Spektrometer mit Elektronenenergien zwischen 60 eV und 150 eV, weil dies der Bereich ist, in den die meisten Ausbeutemaxima fallen (siehe Abb. 3).

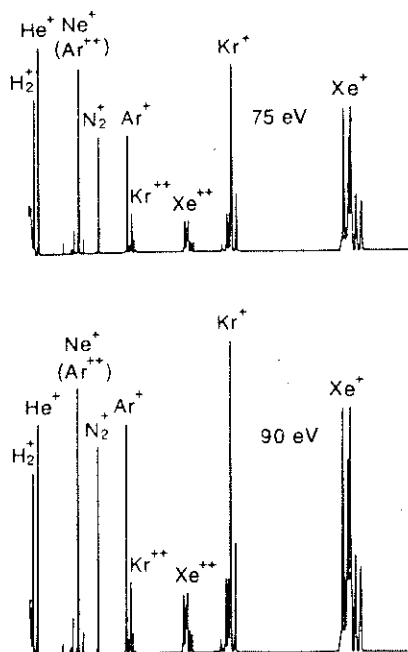


Abb. 4 Vergleich zweier Spektren desselben Gases bei 75 eV und 90 eV Elektronenenergie (gemessen mit QUADRUAC Q 200)

1.2.2 Die Ionenbruchstück-Verteilung

Die Elektronenenergien liegen weit oberhalb der Ionisierungspotentiale der Atome und Moleküle. Daher existiert eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, daß verschiedene Ionenarten eines Moleküls im Ionisationsprozeß entstehen:

- einfach-geladene Ionen,
- mehrfach-geladene Ionen und
- Ionenbruchstücke.

Die Verteilung auf die verschiedenen Ionenarten ist ebenfalls von der Elektronenenergie (Ionisierungsenergie) abhängig. Sie wird Ionenbruchstück-Verteilung genannt (siehe Tabelle 1).

| Masse | Anteil in % bezogen auf die Hauptlinie | Anteil in % bezogen auf die Liniensumme |
|-------|--|---|
| 46 | 0,5 | 0,36 |
| 45 | 1,4 | 1,0 |
| 44 | 100,0 | 71,3 |
| 32 | 0,54 | 0,4 |
| 30 | 0,025 | 0,02 |
| 29 | 0,12 | 0,09 |
| 28 | 11,6 | 8,3 |
| 22 | 3,0 | 2,1 |
| 16 | 15,8 | 11,2 |
| 12 | 7,4 | 5,3 |

Tabelle 1 Ionenbruchstück-Verteilung von CO₂ (Anteile <0,01 % werden nicht aufgeführt) für 75 eV Elektronenenergie

Wenn verschiedene Substanzen (Gasgemisch) in der Probe enthalten sind, ist das resultierende Ionengasgemisch eine lineare Addition der Bruchstückverteilungen der Komponenten.

1.3 Die Ionenoptik

Die im Ionenquellen-Bereich entstandenen Ionen müssen aus der Quelle heraus beschleunigt und in das Trennsystem (1/4) hineinfokussiert werden. Diese Aufgabe erfüllt die Ionenoptik, die durch eine Blende (1/3) oder auch durch ein Blendensystem realisiert werden kann.

Entscheidend ist, daß mit Hilfe dieser Blenden zwischen dem Ionenquellenpotential und dem Eintrittspotential des Trennsystems eine geeignete, definierte Potentialgeometrie aufgebaut wird.

Die Beschreibung "geeignet" bedeutet hier, daß alle im spezifizierten Massenbereich vorkommenden Ionenarten in den Akzeptanzbereich des Trennsystems fokussiert werden und daß die Abbildung durch die Ionenoptik linear erfolgt, d.h., daß keine Konzentrationsverschiebung im Ionengas auftritt.

1.4 Das Trennsystem

Das Trennsystem (1/4) ist der Bereich des Massenspektrometers, in dem die eigentliche Ionenselektion (die Trennung nach spezifischen Eigenschaften) erfolgt.

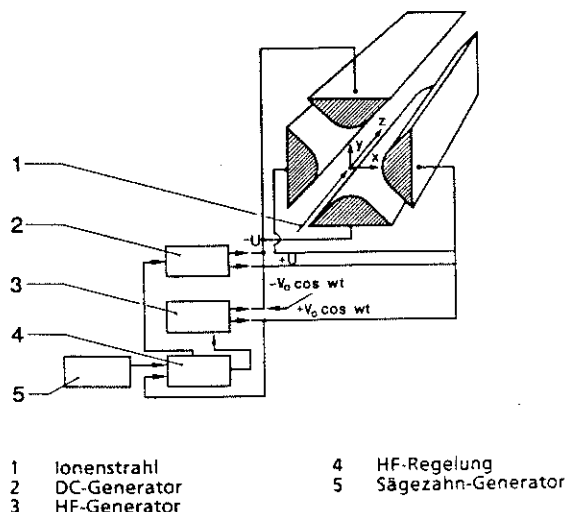


Abb. 5 Das Trennsystem

In diesem Bereich sind die Ionen einem elektrischen Feld ausgesetzt, beschrieben durch ein Potential ϕ , das aus der Überlagerung einer Gleichspannung U und einer Wechselspannung $V = V_0 \cdot \cos \omega t$ erzeugt wird (siehe Abb. 5):

$$\phi = (U + V_0 \cdot \cos \omega t) (x^2 - y^2) / R_0^2 \quad (1)$$

(R_0 ist der Radius des einbeschriebenen Kreises)

Tritt ein einfach geladenes Ion achsennah in das Trennsystem ein, wird es senkrecht zu seiner achsenparallelen Geschwindigkeitsrichtung beschleunigt:

$$F_x = - \frac{2e}{R_0^2} (U + V_0 \cos \omega t) x$$

$$F_y = \frac{2e}{R_0^2} (U + V_0 \cos \omega t) y$$

$$F_{zy} = 0$$

$F_{x,y,z}$: kartesische Komponenten der Wechselwirkungskraft zwischen elektrischem Feld und Ion

e : Elementarladung

Die theoretische Behandlung der Ionenbewegung führt in Abhängigkeit von der Masse, der Ladung, der Potentiale U und V_0 und der Hochfrequenz zu zwei verschiedenen Bahntypen:

- Stabile Bahnen, deren Abstand von der Achse des Trennsystems auf Werte $< R_0$ beschränkt bleibt. Für sie ist das Trennsystem auf "Durchlaß" geschaltet.
- Instabile Bahnen, deren Abstand von der Achse ständig wächst, so daß die Ionen (über die Länge des Trennsystems) schließlich die Elektroflächen erreichen, neutralisiert und nicht zum Detektor durchgelassen werden.

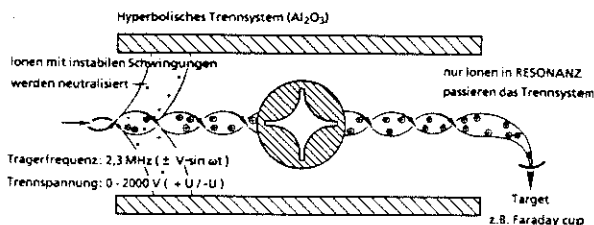


Abb. 6 QUADRUPOLMASSENFILTER (schematisch)

Für eine tiefergehende theoretische Betrachtung sei an dieser Stelle auf die Literatur [1] ; [2] ; [3] ; [4] verwiesen.

1.4.1 Die Ionenbewegung in der X-Z-Ebene

Wir stellen uns das Trennsystem (Abb. 5) in der X-Z-Ebene aufgeschnitten vor und betrachten die Bewegung eines Ions in dieser Ebene.

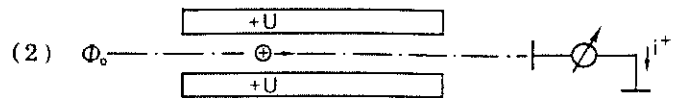
Voraussetzung:

- Das Potential in der Symmetrie-Achse des Systems sei (ohne Beschränkung der Allgemeinheit)

$$\Phi_0 = 0 \text{ V} \quad (5)$$

- Das betrachtete Quadrupol-Paar wird mit einer positiven Gleichspannung versorgt.

Das Elektrodenpotential liegt über dem Achsenpotential und wirkt abstoßend auf das Ion (Abb.7).



(3) Abb. 7 Trennsystem in der X-Z-Ebene: nur positive Gleichspannung

Ein positiv geladenes Ion, das mit endlicher Geschwindigkeit in Achsenrichtung in das Trennsystem "eingeschossen" wird, wird in jedem Fall den Ionenkollektor erreichen und über den Meßverstärker nachgewiesen.

Wird die positive Gleichspannung $+U$ mit einer Wechselspannung $V = V_0 \cos \omega t$ überlagert, so erfährt das Ion eine periodische Querkraft (Abb. 8).

Je größer die Wechselspannungsamplitude V_0 bei konstanter Gleichspannung U gemacht wird, um so stärkere Schwingungen führt das Ion quer zu seiner Laufrichtung aus. Dadurch wird für ein Ion mit einer bestimmten Masse und Ladung (Massenzahl M) ab einer bestimmten Wechselspannung die Schwingungsamplitude gleich dem Abstand der Pole von der Achse (R_0).

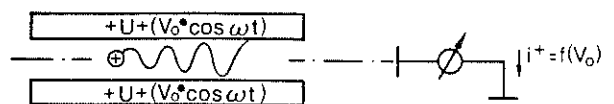


Abb. 8 Trennsystem in der X-Z-Ebene: positive Gleichspannung U plus überlagerte Hochfrequenzspannung V

Das Ion wird neutralisiert und erreicht den Detektor nicht mehr. Eine weiter zunehmende Wechselspannungsamplitude verändert diese Situation nicht. Die betrachtete Trennsystemebene sperrt die Transmission des Ions für ein geeignetes Trennspannungspaar U und V_0 (Tiefpaß).

Das nachfolgende Diagramm stellt qualitativ das Transmissionsverhalten als Funktion der Wechselspannungsamplitude bei vorgegebener positiver Gleichspannung U dar.

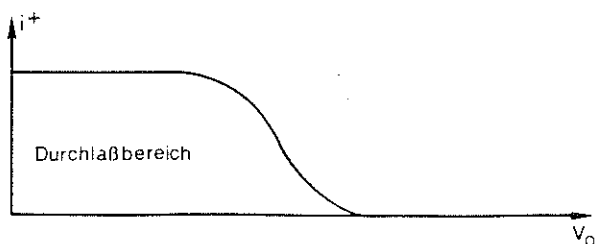


Abb. 9 Transmissions-Diagramm der X-Z-Ebene (Ionenart mit bestimmter Massenzahl M , Gleichspannung U fest)

1.4.2 Die Ionenbewegung in der Y-Z-Ebene

Voraussetzung:

Hier gelten ähnliche Voraussetzungen wie bei der Betrachtung in der X-Z-Ebene.

- Das Potential in der Symmetrie-Achse sei wieder (ohne Beschränkung der Allgemeinheit)

$$\phi_0 = 0 \text{ V} \quad (5)$$

Hinweis

Die Voraussetzung ist nicht willkürlich, da die zwei beschriebenen Ebenen, rechtwinklig zusammengesetzt, ein Achsenpotential von $\phi_0 = 0 \text{ V}$ erzeugen.

- Das betrachtete Quadrupol-Paar wird mit einer vom Betrag her (siehe Abschnitt 1.4.1) gleich großen, jedoch negativen Gleichspannung versorgt.

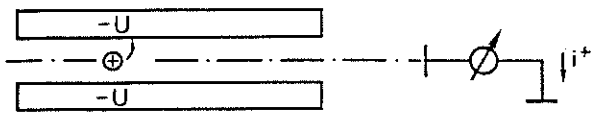


Abb. 10 Trennsystem in der Y-Z-Ebene: nur negative Gleichspannung

Ein positiv geladenes Ion, das mit endlicher Geschwindigkeit in Achsenrichtung in das Trennsystem "eingeschossen" wird, findet jetzt an den beiden Polen dieser Ebene ein anziehendes Potential vor. Es wird an der Poloberfläche neutralisiert und erreicht den Detektor nicht.

Diese Trennsystemebene sperrt bei Abwesenheit einer Wechselspannung.

Wird jetzt die negative Gleichspannung U - mit einer Wechselspannung überlagert, erfährt das Ion wieder eine periodische Querkraft.

Bei zunehmender Wechselspannungs-Amplitude V_0 und konstanter Gleichspannung U - wird das Ion zunehmend dem Wechselfeld folgen (siehe Abb. 11).

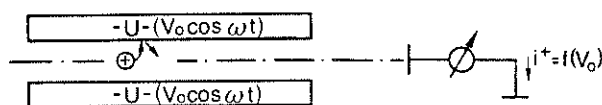


Abb. 11 Trennsystem in der Y-Z-Ebene: negative Gleichspannung U plus überlagerte Hochspannung V

Ab einer bestimmten Wechselspannungs-Amplitude wird das Ion Schwingungen um die Symmetrieachse ausführen und die Pole gerade nicht mehr erreichen. Das Trennsystem wird für dieses Ion durchlässig.

Eine weiter zunehmende Wechselspannungs-Amplitude ändert diesen Zustand (zunächst) nicht mehr. Die betrachtete Trennsystemebene ist ab einem bestimmten Trennspannungspaar U - und V_0 durchlässig (Hochpaß).

Das nachfolgende Diagramm stellt qualitativ das Transmissionsverhalten der Y-Z-Ebene dar.

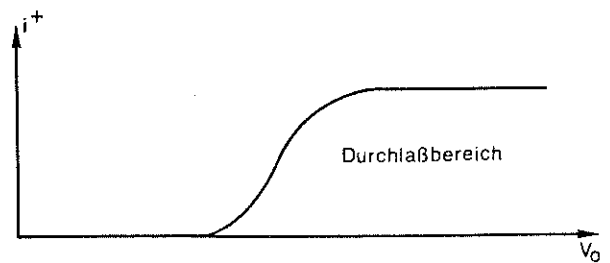


Abb. 12 Transmissions-Diagramm der Y-Z-Ebene (Ionensorte mit bestimmter Massenzahl M , Gleichspannung U fest)

1.4.3 Zusammenfassung der X-Z und Y-Z-Ebene

Fügt man die beiden betrachteten Schnittebenen (X-Z-Ebene und Y-Z-Ebene) wieder zu einem realen Quadrupol zusammen, ergibt sich das zugehörige Transmissions-Diagramm aus der Überlagerung von Diagramm Abb. 9 und Diagramm Abb. 12.

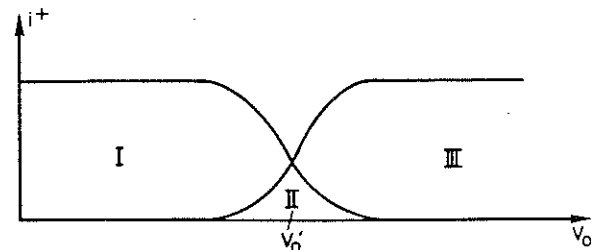


Abb. 13 Transmissions-Diagramm beider Schnittebenen (Ionensorte mit bestimmter Massenzahl M , Gleichspannung U fest)

Zu unterscheiden sind drei Bereiche:

Bereich I:

Die Eigenschaft des Trennsystems ist bestimmt durch das Sperrverhalten der Y-Z-Ebene. Das betrachtete Ion mit der Massenzahl M findet keine Durchlaßbedingungen.

Bereich II:

Die Eigenschaft des Trennsystems V_0 ist bestimmt durch die "Durchlässigkeit" in beiden Ebenen für das betrachtete Ion. Der Detektor registriert bei einer Wechselspannungsamplitude V_0 ein zur Massenzahl M gehöriges Signal. Für alle anderen Ionen sind die Durchlaßbedingungen nicht erfüllt.

Bereich III:

In diesem Bereich wird die Eigenschaft des Trennsystems durch das Sperrverhalten der X-Z-Ebene bestimmt.

Das Trennsystem ist also für ein bestimmtes Wertepaar (U - und V_0) durchlässig für eine Ionensorte, wobei die Wechselspannungsamplitude V_0 der Massenzahl M proportional ist, d.h. für die Trennung von schweren Massen muß das Trennsystem mit einer entsprechend hohen Wechselspannungsamplitude versorgt werden.

Die Gleichspannung U legt die Breite des Bereichs II (siehe Abb.13) fest und damit die Trennschärfe. Dies geschieht in der Weise, daß die Breite mit zunehmender Gleichspannung (bei konstanter Wechselspannung V_0 "schrumpft", die Auflösung = Trennschärfe des Spektrometers nimmt zu.

Im Transmissions-Diagramm (Abb.13) bedeutet eine Variation der Gleichspannung bei vorgegebenem V_0 folgendes:

- Für ein U - größer V_0 schieben sich die Bereiche I und III weiter auseinander, die "erlaubte" Zone II wird kleiner.
Mit einer Vergrößerung der Trennschärfe nimmt dann zwangsläufig die Empfindlichkeit ab (siehe Abb.13).
- Für ein U - kleiner V_0 schieben sich die Bereiche I und III weiter zusammen, die erlaubte Zone II wird breiter und höher. Die Empfindlichkeit nimmt zu, die Trennschärfe (Auflösung, Linienbreite) jedoch ab.

Damit wird offensichtlich, daß die Qualität der Massentrennung durch das Verhältnis U / V_0 aus Gleichspannungs- und Wechselspannungsamplitude beschrieben werden kann.

1.4.4 Massenabhängige Transmission

Werden die Trennspannungen mit einem bestimmten U/V Verhältnis von 0 V bis zu einem max. Wert durchlaufen, so bedeutet dies, daß für alle Massen in dem in Frage kommenden Bereich nacheinander die Durchlaßbedingungen erreicht werden.

Das Massenspektrum wird also als Funktion der zeitlichen Variation der Trennspannungen gewonnen, wobei ein nachfolgendes Registriergerät vom gleichen Sägezahn-generator angesteuert wird wie die Erzeuger für die Gleichspannung U (= DC) und die Wechselspannung V_0 (= HF).

Die lineare Massenachse des Quadrupol-Trennsystems (die einfache Zuordnung zwischen Steuerspannung und Massenzahl) erlaubt bei der Aufnahme von Massenspektren eine einfache und genaue Kalibrierung der Massenachse des Registriergerätes.

Von Bedeutung für die Analyse eines Massenspektrums ist die Kenntnis einer weiteren Eigenschaft des Trennsystems, die Abhängigkeit zwischen Transmission und Massenzahl. Die Transmission ist (wie die Theorie zeigt) umgekehrt proportional zum Auflösungsvermögen $M/\Delta M$ des Spektrometers.

Durchfährt man ein Massenspektrum mit einem solchen U/V -Verhältnis, daß die Linienbreite ΔM über den ganzen Massenbereich konstant ist ($\Delta M = \text{const. Mode}$), so nimmt das Auflösungsvermögen $M/\Delta M$ proportional zu M zu. Daher nimmt die Intensität der Massenlinien (INT in Abb. 14) umgekehrt proportional zu M ab.

INT proportional $1/m$

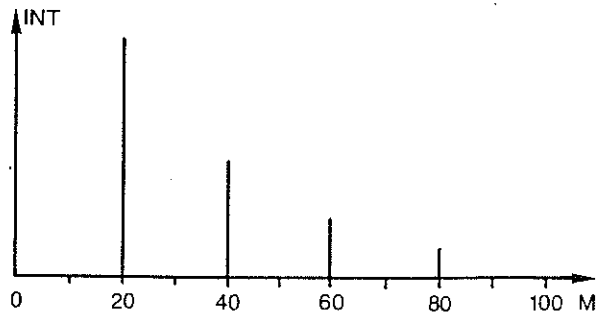


Abb. 14 Schematisches Beispiel für die massenabhängige Transmission

Für die Interpretation eines Spektrums muß also beachtet werden, daß die Empfindlichkeitsangabe oder das Ergebnis einer Kalibrierung mit einem Elementgas immer nur massenbezogen bewertet werden darf.

Nur für eine grobe Abschätzung der Gaszusammensetzung (qualitative Analyse) kann auf eine Korrektur verzichtet werden.

Durch elektronischen Eingriff in das U/V -Verhältnis (nicht lineare Variation der Gleichspannung U) kann eine Betriebsweise des Trennsystems erzeugt werden, in der die natürliche Abnahme der Transmission kompensiert wird, auf Kosten der Auflösung der schweren Massen.

Dies ist die Betriebsweise für konstante Transmission ($E = \text{constant}$). Sie erleichtert die Interpretation eines Massenspektrums:

Ionen, die mit gleicher Ionisierungs-Wahrscheinlichkeit erzeugt worden sind, erscheinen dann unabhängig von der Massenzahl im richtigen Partialdruck-Verhältnis.

1.4.5 Zusammenfassung Trennsystem

Der Prozeß der Massentrennung wird in einem Quadrupolfeld erzeugt, das durch Überlagerung geeigneter Gleichspannungen und Hochfrequenz-Wechselspannungen gebildet wird.

Die lineare zeitliche Variation der Trennspannungsamplituden führt dazu, daß nacheinander Durchlaßbedingungen für die Ionen, die im spezifizierten Bereich vorkommen, erreicht werden.

Die getrennten Ionensorten am Ausgang des Trennsystems (Ausgabe) stellen in ihren Peakhöhenverhältnissen noch kein exaktes Abbild der Konzentrationsverhältnisse des Ionengases am Eingang des Trennsystems dar.

Durch elektronische Maßnahmen ist es allerdings möglich (auf Kosten der Auflösung), die Transmission von Ionen durch das Trennsystem näherungsweise massenunabhängig werden zu lassen.

1.5 Nachweissystem (Detektor)

Die Ionen, die das Trennsystem durchlaufen, treffen auf einen Detektor und werden dann als Ausgangssignalstrom des Spektrometers nachgewiesen.

Der Detektor kann eine einfache Kollektorplatte (Faraday-Fänger) sein oder ein Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV, Multiplier).

1.5.1 Faraday-Fänger

Der Faraday-Fänger ist ein einfacher Ionen-Detektor, der die direkte Messung des Ausgangssignals des Spektrometers erlaubt. Seine Anwendungsgrenze findet er bei nachzuweisenden Strömen unterhalb von $I^* = 10^{-14}$ A und bei höheren Forderungen an die Durchlaufgeschwindigkeit des Spektrometers.

Um den Partialstrom (massenbezogener Signalstrom) durch den Verstärker möglichst wenig zu verfälschen (verschleppen), sollte beim Abfragen eines Massenspektrums (scannen) die Durchlaufzeit t_0 je Massenlinie

$$t_0 = 10 \cdot \tau \text{ sein,}$$

wobei τ die Eigenzeitkonstante des Verstärkers ist.

Im Bereich hoher Stromempfindlichkeit (z. B. 10^{-13} A-Bereich) kann τ in der Größenordnung von ms liegen, woraus sich in einem Beispiel mit $\tau = 100$ ms abschätzen läßt, in welcher Zeit t ein Spektrum von 100 Massen schleppfehlerfrei abgefragt werden kann:

$$t = 10 \cdot \tau \cdot 100 \text{ ms} \quad (7)$$

$$t = 10 \cdot 100 \cdot 100 \text{ ms} = 10^5 \text{ ms} = 100 \text{ s.} \quad (8)$$

Da die freie Wahl von Zeitkonstante und Durchlaufzeit auch unsinnige Kombinationen zuläßt (hohe Zeitkonstante, kleine Durchlaufzeit = großer Schleppfehler), werden in modernen Spektrometern grundsätzlich nur sinnvolle Kombinationen zugelassen.

1.5.2 Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV, Multiplier)

In einem Multipliemermeßkopf (QM) treffen die Ionen, die das Trennsystem durchlaufen, auf die erste Dynode des SEV (Konversionsdynode) und lösen dort Elektronen aus. Diese werden zur nächsten Dynode beschleunigt und lösen aus dieser wieder Sekundärelektronen aus.

Beim Durchlaufen der 17 Stufen erfolgt somit ein lawinenartiges Anwachsen der Elektronenzahl. Von der letzten Dynode gelangen die Elektronen zum Auf-fänger.

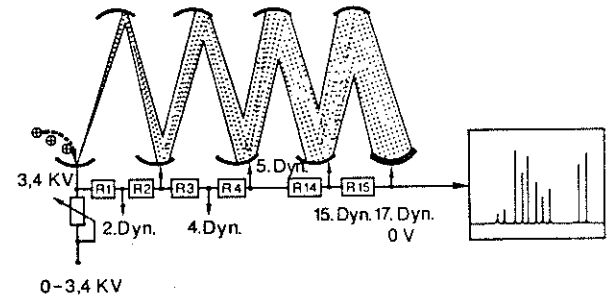


Abb. 15 Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV, Multiplier), schematisch

Der Sekundäremissionskoeffizient bestimmt die Gesamtverstärkung und ist eine Funktion der Dynoden-Oberflächenbeschaffenheit und der Beschleunigungsspannung zwischen den Dynoden.

Um höhere Aufnahmegeschwindigkeiten (Scan-Geschwindigkeiten) und/oder kleinere Ionenströme zu erreichen, wird ein offener SEV zur Vorverstärkung eingesetzt. Diese Vorverstärkung liegt in der Größenordnung von 10^4 bis 10^8 und hängt ab

- von der Betriebsdauer
- von der Restgasbedingung in der Apparatur
- von der Eigenschaft, des zur Analyse kommenden Gases und
- von der Hochspannung, bei der der SEV betrieben wird (zu hohe Einstellungen der Hochspannung verkürzen die Lebensdauer).

Hinweis

Oberflächenaktive Gase, Halogene, anorganische Säuren usw. zerstören die Oberfläche der Cu-Beryllium-Schicht.

Die genannten Parameter bestimmen die Empfindlichkeit und die Zeitabhängigkeit der Empfindlichkeit (Stabilität der Verstärkung) des gesamten Systems bei längerer Betriebszeit.

Daneben gibt es eine weitere SEV-spezifische Eigenschaft, die das am Ausgang des Trennsystems erscheinende Spektrum charakteristisch beeinflusst.

1.5.2.1 Die Massendiskriminierung

Die Ionen-Elektronen-Konversion auf der ersten Dynode des SEV ist massen- und beschleunigungsspannungsabhängig.

Zur Veranschaulichung sind zwei Spektren gegenübergestellt, von denen das erste die Linienintensitätsver-

teilung am Ausgang des Trennsystems (Faraday-Messung) zeigt als Eingabe des Detektors (Abb. 16) und das zweite (Abb. 17) die Verteilung der Intensitäten am Ausgang des SEV (Ausgabe). Charakteristisch ist die deutliche Überhöhung der Intensitäten der leichten Massen.

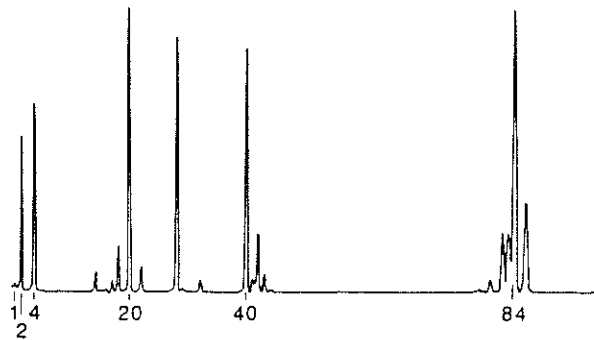


Abb. 16 "Faraday"-Messung (Eingabe am SEV); gemessen mit QUA-DRUVAC Q 200

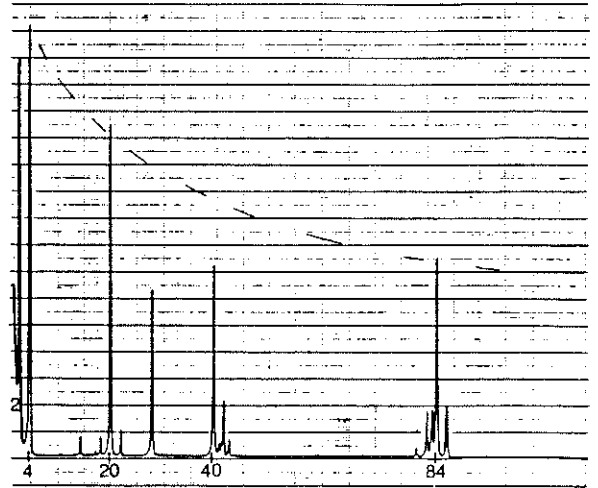


Abb. 17 SEV-Messung (Ausgabe des SEV); gemessen mit QUA-DRUVAC Q 200

2 Die qualitative und quantitative Analyse

Hier soll beschrieben werden, wie mit dem Massenspektrometer eine Gasanalyse durchgeführt werden kann.

2.1 Qualitative Analyse

Ausgangspunkt soll die Analyse der Restgas-Zusammensetzung in einer beliebigen Vakuumapparatur sein.

2.1.1 Vorbereitungen

Der Begriff Restgas beschreibt ein Gasgemisch, dessen Zusammensetzung (Partialdruck-Verteilung) von der Vorgeschichte des Vakuumsystems abhängt, trotzdem aber einige typische Merkmale besitzt.

Die Analyse des Restgases mit dem Quadrupol-Massenspektrometer liefert ein Massenspektrum, wobei die gleichzeitig im Gasgemisch vorhandenen Komponenten als zeitlich aufeinanderfolgende Massenlinien getrennt dargestellt werden. Die Aufnahme des Massenspektrums geschieht üblicherweise auf dem vorhandenen Bildschirm.

Zur Dokumentation kann ein X-Y-Schreiber angeschlossen werden, mit dem das Spektrum nachträglich ausgeschrieben werden kann.

2.1.2 Wahl des Massenbereichs

Die Wahl des Massenbereichs, der analysiert werden soll, hängt von der Erfahrung über die wahrscheinlich auftretenden Massenzahlen ab. Liegt keine Erfahrung vor, sollte zunächst der gesamte Massenbereich gewählt werden.

Für die Restgasanalyse wird man üblicherweise mit 1 - 50 amu auskommen.

Falls kompliziertere Spektren zu betrachten sind, ist es angebracht, das Gesamtspektrum in sinnvolle Massenbereiche aufzuteilen und diese Bereiche als verschiedene Parametersätze abzuspeichern und abzurufen.

Dabei ist es gleichzeitig möglich, verschiedene Empfindlichkeiten für verschiedene Massenbereiche zu wählen und sich damit wechselnden Intensitätsverhältnissen anzupassen.

2.1.3 Wahl des Empfindlichkeitsbereichs

Die Massenlinien sollen sich deutlich vom Untergrund abheben, andererseits aber auch nicht übersteuert sein.

Mit Hilfe der Totaldruck - Anzeige (z. B. $P_{\text{tot}} = 2,6 \cdot 10^{-7}$ mbar) und der Empfindlichkeit des Spektrometers (z.B. $E = 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{mbar}^{-1}$) läßt sich ein Startwert für die Empfindlichkeits-Einstellung finden.

Der wahrscheinlichste Partialstrom - Meßbereich läßt sich damit wie folgt ermitteln:

$$\begin{aligned} \text{Meßbereich} &= E \cdot P_{\text{tot}} \\ &= 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{mbar}^{-1} \cdot 10^{-7} \text{ mbar} \\ &= 10^{-11} \text{ A} \end{aligned} \quad (9)$$

In diesem Bereich wird das erste Spektrum aufgenommen. Besteht ein Gasgemisch aus mehreren Komponenten, kann unter Umständen zusätzlich ein Spektrum in einem empfindlicheren Meßbereich aufgenommen werden.

2.1.4 Identifizierung eines unbekannten Gases

Die qualitative Analyse einer unbekannten Gasprobe beginnt mit der Aufnahme des Massenspektrums (Abb.18).

Das Ergebnis ist ein Spektrum mit einer Anzahl von Massenlinien, die größer ist als die Zahl der im Gasgemisch vorhandenen Komponenten.

Die Ursachen hierfür liegen in Einflüssen, denen die neutralen Gasteilchen durch die Ionisierung, Trennung und den Nachweis als Partialstrom unterliegen.

An dieser Stelle soll nur vorausgesetzt werden, daß das Massenspektrometer in der Lage ist, Gase in einem Hochvakuumsystem zu ionisieren, die entstandenen Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/e) zu trennen und die Zahl der Ionen jeder Masse, die erzeugt worden sind, zu messen.

Aus jedem Elementgas und aus jedem Molekülgas entsteht dabei ein charakteristisches Massenspektrum.

Bei Molekülgasen entspricht dieses Massenspektrum der Ionenbruchstück-Verteilung (siehe Tabelle 2).

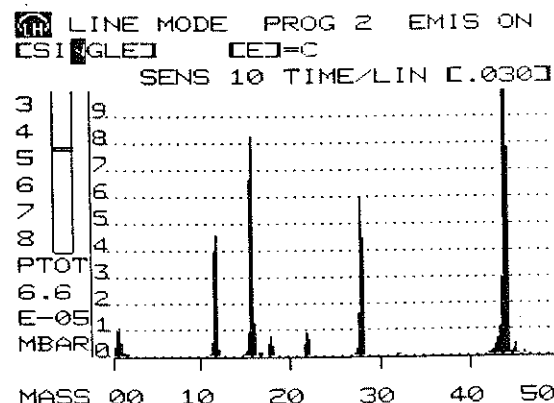


Abb. 18 Massenspektrum (Kohlendioxid - Spektrum); gemessen mit QUADRU VAC PGA 100

| CH | MASS | VALUE | SENS | TRIG | TIME |
|----|------|-------|------|------|--------|
| 1 | 12 | 4.2 | 10 | 0.0 | [.100] |
| 2 | 16 | 7.8 | 10 | 0.0 | [.100] |
| 3 | 22 | 9.0 | 11 | 0.0 | [.300] |
| 4 | 28 | 5.6 | 10 | 0.0 | [.100] |
| 5 | 32 | 1.6 | 11 | 0.0 | [.300] |
| 6 | 44 | 4.0 | 09 | 0.0 | [.100] |
| 7 | 00 | 0.0 | 10 | 0.0 | [.100] |
| 8 | 00 | 0.0 | 10 | 0.0 | [.100] |

$$P_{\text{tot}} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$$

Tabelle 2 Ionenbruchstück - Verteilung (von Kohlendioxid CO_2), gemessen im TABLE-MODE des PGA 100

Da in verschiedenen Restgasanalysatoren meist der gleiche Ionenquellentyp eingesetzt wird, lassen sich in Tabellenwerken zur Massenspektrometrie zusammengefaßte Bruchstückspektren allgemein verwenden, um das eigene Spektrum einer unbekannten Gasprobe zu identifizieren.

Als Beispiel sei hier auf das häufig verwendete Buch [5] hingewiesen. An zwei einfachen Beispielen soll die qualitative Auswertung eines Massenspektrums gezeigt werden:

2.1.4.1 Beispiel I (Molekülgas)

- Die Aufnahme des Spektrums mit optimalen Geräteeinstellungen ist erfolgt.
- Die Analyse des Spektrums beginnt mit der Suche und dem Erkennen der Molekülmassenlinie.
Da die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von einfach geladenen Ionen relativ hoch ist, wird die Moleküllinie ein Mitglied der Liniengruppe mit der höchsten vorkommenden Massenzahl sein, in unserem einfachen Fall:

Molekül-Linie: $M = 44$

Hinweis

Die Molekül-Linie muß nicht immer die Massenslinie mit der größten Intensität sein.

- Die Massenslinien werden in einer Folge von abnehmender Intensität geordnet. Damit erhält man aus dem Bruchstück-Spektrum die Bruchstück-Verteilung.
- Die relativen Intensitäts-Verhältnisse werden berechnet, bezogen auf die größte Massenslinie (nicht notwendigerweise auf die Molekül-Linie).

Masse: 44 16 28 12 22
rel.int.: 100 16 12 7,4 3,0

- In der Tabelle von Cornu / Massot befindet sich in Abschnitt B nur eine Substanz mit der Molekülmasse 44, deren Bruchstück-Verteilung mit der Verteilung aus unserem Spektrum vergleichbar ist:
Kohlendioxid: CO_2

Hinweis

Für komplexere Gase ist der Vergleich mit tabellarisch erfaßten Bruchstück-Verteilungen nicht immer eindeutig, weder in dem Sinne, daß die gleichen Intensitätsverhältnisse gemessen werden, noch daß die Reihenfolge der z.B. ersten 10 Massen identisch ist.

Durch den Vergleich mit der Tabelle als Spektrum-Bibliothek kann immer nur die wahrscheinlichste Substanz ermittelt werden.

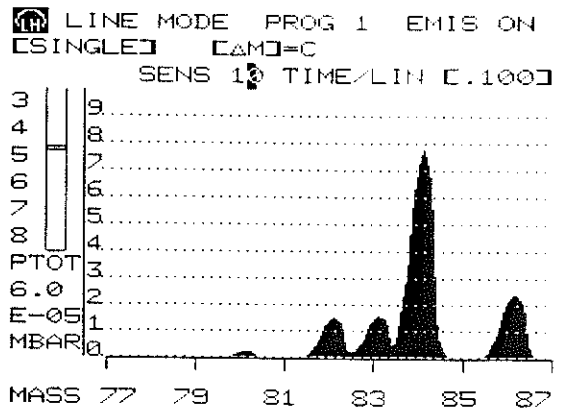


Abb. 19 Massenspektrum (Krypton - Gruppe); gemessen mit QUADRUPAC PGA 100

| CH | MASS | VALUE | SENS | TRIG | TIME |
|----|------|-------|------|------|--------|
| 1 | 78 | 5.3 | 12 | 0.0 | [1.0] |
| 2 | 80 | 3.1 | 11 | 0.0 | [.300] |
| 3 | 82 | 1.4 | 10 | 0.0 | [.100] |
| 4 | 83 | 1.5 | 10 | 0.0 | [.100] |
| 5 | 84 | 7.6 | 10 | 0.0 | [.100] |
| 6 | 86 | 2.3 | 10 | 0.0 | [.300] |
| 7 | 00 | 0.0 | 07 | 0.0 | [1.0] |
| 8 | 00 | 0.0 | 07 | 0.0 | [1.0] |

$P_{\text{tot}} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$

Tabelle 3 Ionenbruchstück - Verteilung (Krypton - Gruppe)

2.1.4.2 Beispiel II (Elementgas)

- Das Spektrum ist aufgenommen, es besteht aus einer zusammenhängenden Liniengruppe.
- Eine allein auftretende zusammenhängende Liniengruppe gibt meist einen Hinweis auf ein Gas mit mehreren Isotopen, so daß aus dieser Gruppe die am stärksten vertretene Linie als Molekül-Linie angenommen wird.
- Die Massenlinien werden wieder in einer Folge abnehmender Intensität geordnet.
- Die relativen Intensitäten werden berechnet bezogen auf die Liniensumme:

| | | | | | | |
|------------------|------|-----|------|------|------|------|
| Masse: | 78 | 80 | 82 | 83 | 84 | 86 |
| rel.Int. (Soll): | 0,35 | 2,3 | 11,6 | 11,6 | 56,9 | 17,4 |
| rel.Int. (Ist): | 0,4 | 2,4 | 10,6 | 11,4 | 57,7 | 17,5 |

- In diesem Fall wird eine Isotopentabelle zum Vergleich herangezogen. Ergebnis: Hier handelt es sich offenbar um Krypton.

Hinweis

Auch Kohlenwasserstoffe liefern Liniengruppen. Allerdings treten dann immer mehrere solcher Gruppen im Spektrum auf, die bei kettenförmigen Molekülen (Aliphate) Abstände von 14 amu aufweisen (1 CH₂-Kettenteil).

2.1.5 Gasgemische

Ist die unbekannte Gasprobe eine Mischung aus verschiedenen Substanzen und damit das Spektrum zusammengesetzt aus zunächst unübersichtlich vielen Linien, beginnt auch in diesem Fall die Auswertung mit der Suche und Annahme einer Molekül-Linie.

Ist eine Teilidentifikation gelungen, wird eine zweite Massenlinie mit hoher Intensität, die noch keine Zuordnung fand, als weitere Molekül-Linie angenommen.

Dies kann auch eine Linie hoher Intensität sein, von der bereits ein Teil als Bruchstücklinie für die zuerst identifizierte Substanz abgezogen wurde. Bei komplexeren Gasgemischen ist eine Überlagerung von einzelnen Linien der beteiligten Bruchstückspektren nicht auszuschließen.

Als Beispiel für das Spektrum eines Gasgemisches sei ein Erdgas-Spektrum gezeigt (Abb. 20). Als Hauptbestandteile findet man CO und CH₄ mit Molekül-Linien auf den Massenzahlen 28 bzw. 16.

In diesen Fällen, in denen ein komplexes Spektrum vorliegt, sollte (wenn keine weiteren Anhaltspunkte aus dem Prozeß verwendbar sind) der Beweis für die "richtige" Auswertung, die "richtige" Analyse, erbracht werden, indem ein Gasgemisch (Substanzgemisch) hergestellt wird mit den identifizierten Einzelkomponenten. Für das Mischungsverhältnis sollte das lineare Verhältnis der beteiligten Molekül-Linienintensitäten angenommen werden.

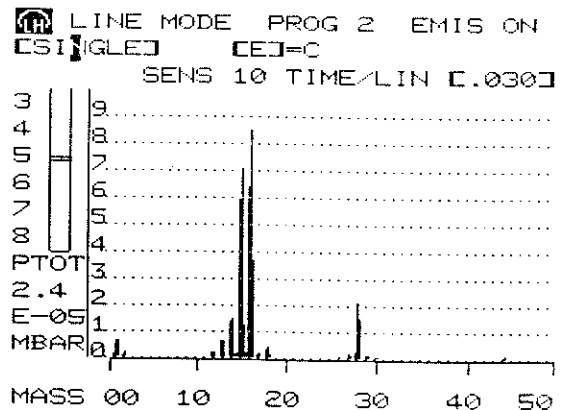


Abb. 20 Erdgas-Spektrum; gemessen mit QUADRU VAC PGA 100

2.1.6 Zusammenfassung

Zusammenfassung der Schritte für die qualitative Analyse eines Massenspektrums:

- Die Bestimmung (Annahme) der Molekül-Linie liefert den Schlüssel zur Molekülgruppe mit dem ermittelten Molekulargewicht.
- Das tabellarische Aufstellen einer Ordnung der Massenlinien nach fallender Intensität ist Voraussetzung für den Vergleich mit Tabellenwerten und Datenbibliotheken.
- Der Vergleich mit Daten über Massen- und Häufigkeitsverteilungen liefert eine Aussage über die wahrscheinlichste Substanz. Bei Substanzgemischen kann die erstellte Reihenfolge der Massenlinien als gegeneinander verschobene Verzahnung von Kämmen verstanden werden, wobei jeder "Kamm" das Bruchstück-Spektrum einer Komponente bedeutet.
- Das Ergebnis der Auswertung ist noch eine Wahrscheinlichkeitsaussage. Sie muß (wenn keine weiteren Anhaltspunkte vorliegen) bestätigt werden durch Aufnahme des Massenspektrums eines Synthesegases, hergestellt aus den ermittelten Komponenten. Die Konzentrations-Verteilung im synthetisch hergestellten Gasgemisch spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle.

2.2 Quantitative Auswertung

Das Ziel dieses Abschnitts ist es, aus einem gegebenen Massenspektrum quantitative Aussagen abzuleiten. Die "quantitative Analyse" eines Gasgemisches mit hohen Forderungen an die Absolutgenauigkeit setzt die Kenntnis und das Verständnis des Quadrupol-Massenspektrometers voraus (siehe Abschnitt 1).

Aus der Aufgabe, ein gegebenes Spektrum quantitativ auszuwerten, lassen sich zwei Fragestellungen ableiten:

- Die Frage nach dem absoluten Druck einer Komponente in einer Vakuumanlage (dem Partialdruck);
- die Frage nach dem relativen Volumenanteil jeder Gaskomponente im Gemisch, ausgedrückt in Prozent (der Konzentration).

2.2.1 Vorbereitungen

In einer Vakuumanlage gibt es keine homogene Partialdruck-Verteilung. Ursache hierfür sind

- Ad- und Desorptionsvorgänge auf den Wandoberflächen,
- das Druckgefälle zur Pumpe hin und
- eine Abgasrate aus dem Prozeß selbst.

Deshalb kann das Trenn- und Nachweissystem erst durch die Wahl eines sinnvollen Einbauortes die gewünschten Informationen liefern.

Es ist auch möglich, daß der Meßkopf selbst eine Gasquelle durch Desorptionsvorgänge auf den Oberflächen ist. Dieser Prozeß (dasselbe gilt für die Vakuumkammer) kann verringert werden durch Ausheizen des Systems.

Reaktionen von Gasmolekülen mit Oberflächen des Meßkopfes können eine Veränderung in der nachgewiesenen Gaszusammensetzung gegenüber der tatsächlichen hervorrufen. Als Beispiel sei die Reaktion von Sauerstoff mit heißen Wolfram-Kathoden-Oberflächen erwähnt, die auch zu einer Zerstörung der Kathode führen kann.

Ähnliches gilt für die Reduktion der Thoriumoxid-Beschichtung der Iridium-Kathode durch Wasserstoff-Reaktion. Im Fall der Sauerstoff-Reaktion auf einer heißen Wolfram-Kathode kann es auch zu einer Bildung von Kohlenmonoxid kommen, das dann nachgewiesen wird, jedoch seinen Ursprung nicht in der Anlage hat.

Die Wahl der richtigen Kathode kann daher die quantitative Messung von reaktiven Gasen sehr viel sicherer machen.

Die Höhe des Signals einer bestimmten Massenlinie ist charakteristisch für die Zahl der Ionen, die aus der zugehörigen Gaskomponente erzeugt worden sind, und damit charakteristisch für den Partialdruck oder die Konzentration dieser Substanz. Im folgenden sollen die Faktoren genannt werden, die die Relation zwischen dem Partialstrom-Ausgangssignal und dem tat-

sächlichen Partialdruck bzw. der Konzentration beschreiben.

Es werden die im folgenden aufgeführten Symbole für die Faktoren verwendet

- PD = Partialdruck einer Gaskomponente "A" in einer Gasmischung.
- J^+ = Partialstromsignal einer Massenlinie Mx aus dem Bruchstück-Spektrum der Substanz "A".
- BF_{Mx} = Bruchstück-Faktor, beschreibt den Anteil der Ionen von Substanz "A", die durch die Massenlinie Mx repräsentiert werden.
- BF_{N28} = Bruchstück-Faktor für N_2 -Ionen vom Stickstoff, die als Massenlinie M = 28 im Spektrum auftreten. Dieser Faktor muß berücksichtigt werden, weil die Totaldruck-Anzeige auf Stickstoff kalibriert ist.
- JW = Relative Ionisierungs-Wahrscheinlichkeit der Substanz "A" verglichen mit Stickstoff.
- TF = Transmissionsfaktor, beschreibt die Anzahl von Ionen der Masse Mx, die das Trennsystem durchlaufen, relativ zu Ionen der Masse 28 bei gleicher Teilchenzahl am Eingang.
- NF = Nachweisfaktor, beschreibt den am Verstärkereingang registrierten Partialstrom der Ionen mit Masse Mx relativ zum Stickstoff-partialstrom.
- E = Nominelle Empfindlichkeit des Spektrometers, beschreibt das Verhältnis aus dem Partialstromsignal von Masse 28 $J^+_{(28)}$ und dem "absoluten" Stickstoff-Partialdruck $PD_{(N_2)}$, den der Partialstrom repräsentiert.

$$E = \frac{J^+_{(28)}}{PD_{(N_2)}} \quad (10)$$

$J^+_{(28)}$ wird eingesetzt in Ampere, $PD_{(N_2)}$ in mbar, so daß sich für E die Dimension $A \cdot mbar^{-1}$ ergibt.

2.2.2 Berechnung von Partialdrücken aus dem Massenspektrum

Allgemein gilt folgende Beziehung zwischen den geräte- und gasartspezifischen Faktoren einerseits und dem Partialdruck der Substanz "A" in einer Gasmischung:

$$PD(A) = \frac{J^+_{Mx} \cdot BF_{N28}}{BF_{Mx} \cdot JW(A) \cdot TF_{Mx} \cdot NF(A) \cdot E} \quad (11)$$

Diese Beziehung läßt erkennen, daß eine Reihe von systemspezifischen Größen (BF_{N28} , BF_{Mx} , TF_{Mx} , NF, E) und eine gasartspezifische Größe (JW) bekannt sein müssen, um den Partialdruck berechnen zu können.

Das Ziel in diesem Abschnitt ist es, eine quantitative Aussage über die Zusammensetzung des untersuchten Gases zu erhalten, aber noch keine Analyse mit Unsicherheiten <20%. Dies erlaubt einige Vereinfachungen durch folgende Näherungen:

- Der Bruchstück-Faktor für die Masse 28 von Stickstoff hat für das PGA 100 typische Werte zwischen $BF_{N28} = 0,86$ und $BF_{N28} = 0,92$. Wir nehmen als festen Wert an:

$$BF_{N28} = 0,9 \quad (12)$$

- Der Transmissionsfaktor sei in erster Näherung in der "E_{const}"-Betriebsweise

$$TF = 1 \quad (13)$$

In der "Δ M_{const}"-Betriebsweise gilt näherungsweise

$$TF = \frac{28}{M} \quad (14)$$

mit M als Massenzahl der gerade betrachteten Masse.

- Der Nachweisfaktor NF ist

$$NF = 1 \quad (15)$$

für den Faraday-Meßkopf und

$$NF = \frac{28}{M} \quad (16)$$

für den Multiplier-Meßkopf für Betriebsspannungen über 1,8 kV.

- Die Stickstoff-Empfindlichkeit des Spektrometers liegt zwischen $E = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{mbar}^{-1}$ und $E = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{mbar}^{-1}$ für das Faraday-System und beträgt

$$E = 100 \text{ A} \cdot \text{mbar}^{-1} \quad (17)$$

für ein Multiplier-System mit Betriebsspannungen zwischen 2,2 kV und 2,8 kV. Als typische Werte werden angenommen:

$$\text{Faraday-System: } E = 1 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{mbar}^{-1} \quad (18)$$

$$\text{Multiplier-System: } E = 100 \text{ A} \cdot \text{mbar}^{-1} \quad (19)$$

Durch Einsetzen der Näherung (12), (13), (15) und (18) in die Formel (11) läßt sich der Ausdruck für den Partialdruck vereinfachen

$$PD(A) = \frac{J_{Mx}^+ \cdot 0,9 \cdot 10^4 \text{ mbar}}{BF_{Mx} \cdot JW(A) \cdot 1 \cdot 1 \cdot A} \quad (20)$$

$$PD(A) \approx J_{Mx}^+ \cdot \frac{10^4 \text{ mbar}}{BF_{Mx} \cdot JW(A) \cdot A} \quad (21)$$

Dies gilt für das Faraday-System und "E_{const}"-Betriebsweise.

Tabelle 4 Relative Empfindlichkeit für einige Gase

| Gasart | rel. Ionisierungswahrscheinlichk. JW | Gasart | rel. Ionisierungswahrscheinlichk. JW |
|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| Ammoniak | 1,3 | Krypton | 1,91 |
| Argon | 1,38 | Lithium | 1,9 |
| Äthan | 2,6 | Luft | 1,1 |
| Äthanol | 3,6 | Methan | 1,55 |
| Äthylenoxid | 2,5 | Methanol | 1,8 |
| Azeton | 3,6 | Neon | 0,26 |
| Benzoesäure | 5,5 | n-Pentan | 6,0 |
| Benzol | 5,9 | Phenol | 6,2 |
| Brom | 3,8 | Phosphor | 2,6 |
| Butan | 4,9 | Propan | 3,7 |
| Chloräthan | 4,0 | Sauerstoff | 0,91 |
| Chlor-Benzol | 7,0 | Schwefeldioxid | 2,1 |
| Chlormethan | 3,1 | Schwefelhexafluorid | 2,3 |
| Chlorform | 4,8 | Schwefelkohlenstoff | 4,8 |
| Chlorwasserstoff | 1,6 | Schwefelwasserstoff | 2,2 |
| Cyclohexen | 6,4 | Silber-Perchlorat | 3,6 |
| Deuterium | 0,35 | Stickstoff | 1,0 |
| Dichlormethan | 3,7 | Stickstoffmonoxid | 1,7 |
| Dichlorodifluormethan | 2,7 | Tetrachlorkohlenstoff | 6,0 |
| Dinitro-Benzol | 7,8 | Toluol | 6,8 |
| Distickstoffoxid | 1,2 | Trinitrobenzol | 9,0 |
| Fluorwasserstoff | 1,4 | Wasser | 1,1 |
| Helium | 0,15 | Wasserstoff | 0,42 |
| Hexan | 6,6 | Xenon | 2,71 |
| Jod | 5,4 | Xylol | 7,8 |
| Jodwasserstoff | 3,1 | Zinnjodid | 6,7 |
| Kohlendioxid | 1,46 | | |
| Kohlenmonoxid | 1,05 | | |

Tabelle 5 Bruchstückverteilung der Hauptlinien einiger Gase (Anteile unter 1 % sind i. A. nicht aufgeführt)

| Masse | BF [%] | Masse | BF [%] |
|-----------------|--------|------------|--------|
| Argon | | 28 | 91,3 |
| 40 | 75,0 | 16 | 1,1 |
| 20 | 25,0 | 14 | 1,7 |
| | | 12 | 3,5 |
| Äthan | | Methan | |
| 30 | 12,7 | 17 | 1,1 |
| 29 | 10,0 | 16 | 49,5 |
| 28 | 43,6 | 15 | 40,0 |
| 27 | 15 | 14 | 5,0 |
| 26 | 10,5 | 13 | 2,5 |
| 25 | 1,8 | 12 | 1,0 |
| 15 | 2,6 | | |
| 14 | 2,0 | Neon | |
| SF ₆ | | 22 | 9,2 |
| 129 | 2,1 | 20 | 89,6 |
| 127 | 48,3 | 10 | 0,8 |
| 108 | 5,1 | Stickstoff | |
| 89 | 14,2 | 29 | 0,7 |
| 70 | 2,7 | 28 | 86,3 |
| | | 14 | 12,8 |
| 54 | 3,2 | Xenon | |
| 51 | 3,6 | 136 | 6,7 |
| 35 | 1,7 | 134 | 8,2 |
| 32 | 2,9 | 132 | 21,2 |
| 19 | 2,3 | 131 | 17,9 |
| | | 130 | 4,1 |
| Krypton | | 129 | 21,9 |
| 86 | 12,6 | 68 | 1,75 |
| 84 | 43,2 | 67 | 2,1 |
| 83 | 9,5 | 66 | 5,3 |
| 82 | 9,3 | 65,5 | 4,7 |
| 80 | 2,0 | 64,5 | 5,4 |
| 43 | 2,9 | | |
| 42 | 9,6 | Wasser | |
| 41,5 | 2,3 | 19 | 1,4 |
| 41 | 2,1 | 18 | 60,0 |
| | | 17 | 16,1 |
| Kohlendioxid | | 16 | 1,9 |
| 45 | 1,0 | 2 | 5,0 |
| 44 | 72 | 1 | 15,5 |
| 28 | 8,3 | | |
| 16 | 11,7 | Sauerstoff | |
| 12 | 6,2 | 43 | 0,5 |
| | | 32 | 84,2 |
| Kohlenmonoxid | | 16 | 15,0 |
| 29 | 1,9 | | |

Für das Multiplier - System ergibt sich durch Einsetzen der Näherung (12), (13), (16), und (17) in die Formel (11) folgende Formel für den "E_{const}" - Betrieb:

$$PD(A) = \frac{J_{Mx}^+ \cdot 0,9 \text{ mbar}}{BF_{Mx} \cdot JW(A) \cdot 1 \cdot \frac{28}{Mx} \cdot 100A} \quad (22)$$

$$PD(A) \approx J_{Mx}^+ \cdot \frac{10^{-2} \text{ mbar}}{BF_{Mx} \cdot JW(A) \cdot \frac{28}{Mx}} \quad (23)$$

Die noch offenen Größen BF_{Mx} und JW (A) können - mit weiteren Auswirkungen auf die Unsicherheit des Ergebnisses - aus Tabellenwerken entnommen werden.

Einige Werte für die Bruchstück-Faktoren BF_{Mx} finden Sie in Tabelle 5, Werte für die relative Ionisierungs-Wahrscheinlichkeit sind für einige Gase in Tabelle 4 angegeben.

Es soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß kein Spektrometer einem anderen gleicht und damit die Übertragung der Konstanten immer einen zunächst nicht definierbaren Einfluß auf die Unsicherheit hat, mit der ein Ergebnis behaftet ist.

Forderungen nach möglichst kleiner Unsicherheit (Größenordnung 10% und kleiner) sind zwangsläufig nur zu erfüllen, wenn alle Größen als Geräte-System-Konstanten durch Analyse eines Gasgemisches bekannter Zusammensetzung bestimmt worden sind.

2.2.3 Auswertungsbeispiel

Ein Massenspektrum liegt vor, aufgenommen in der "E_{const}" - Betriebsweise mit einem Faraday-Meßkopf. Die Identität des Gases ist ermittelt.

Frage: Wie groß ist der Krypton-Partialdruck in der Anlage?

Die Bestimmung wird durchgeführt gemäß (21) mit M_x = 84.

Man erhält den Ausdruck:

$$PD(Kr) = J_{(84)}^+ \cdot \frac{10^4 \text{ mbar}}{BF_{(84)} \cdot JW(Kr) \cdot A} \quad (24)$$

Aus Tabelle 5 entnehmen wir den Bruchstück-Faktor

$$BF_{(84)} = 0,432 \quad (25)$$

Aus Tabelle 4 entnehmen wir die relative Ionisierungs-Wahrscheinlichkeit:

$$JW(Kr) = 1,9 \quad (26)$$

Aus dem Spektrum wird der Partialstrom der Massenlinie 84 ermittelt zu

$$J_{(84)}^+ = 7,8 \cdot 10^{-10} \text{ A} \quad (27)$$

Durch Einsetzen von (25) bis (27) in (24) ergibt sich für den Krypton-Partialdruck:

$$PD(Kr) = 7,8 \cdot 10^{-10} \cdot \text{A} \cdot \frac{10^4 \text{ mbar}}{0,432 \cdot 1,9 \cdot \text{A}} \quad (28)$$

$$PD(Kr) \approx 10^{-5} \text{ mbar}$$

Der Soll-Wert beträgt:

$$PD^s(Kr) = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$$

(Das Spektrum ist Ergebnis der Analyse eines bekannten Gasgemisches)

Der Fehler, der durch die Anwendung der vereinfachten Formel erklärt ist, beträgt danach:

$$PD(Kr) = 38 \%$$

Diese Unsicherheit ist in ihrer Größenordnung als typisch anzusehen für eine quantitative Auswertung eines Massenspektrums, nur unter Einsatz von nominellen Konstanten.

Wie die Unsicherheit in der quantitativen Aussage verkleinert werden kann, soll noch an folgendem Beispiel erläutert werden.

Wir hatten für unsere Rechnung eine nominelle Empfindlichkeit für das Spektrometer von

$$E = 1 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{mbar}^{-1} \quad (18)$$

angenommen.

Eine Bestimmung der Empfindlichkeit unseres Spektrometers durch Einlaß von Stickstoff auf z.B. 10^{-5} mbar (beim Faraday-System, 10^{-6} mbar beim Multiplier-System) ergibt die Ist-Empfindlichkeit des Systems bezogen auf Masse 28

$$E^{IST} = \frac{J_{(84)}^+}{1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}} \quad (29)$$

Der Istwert für unser Spektrometer in "E_{const}"-Betriebszustand beträgt:

$$E = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{mbar}^{-1} \quad (30)$$

Der Krypton-Partialdruck ergibt sich aus der Formel

$$PD(Kr) = \frac{J_{(84)}^+ \cdot BF_{N28}}{BF_{(84)} \cdot JW(Kr) \cdot E} \quad (31)$$

$$PD(Kr) = 7,8 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,9 \cdot 10^4}{0,432 \cdot 1,9 \cdot 1,6} \left[\frac{\text{A} \cdot \text{mbar}}{\text{A}} \right]$$

$$PD(Kr) = 5,35 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$$

Der Fehler beträgt im Beispiel dann nur noch:

$$PD = 13,7 \%$$

Literaturnachweis

- [1] Paul, W./Steinwedel, H.: Zeitschrift für Naturforschung, 8a (1953), Seite 448
- [2] Paul, W./Räter, M.: Zeitschrift für Physik 140 (1955), Seite 262,
- [3] Paul, W./Reinhard H.P./ von Zahn, U.: Zeitschrift für Physik 152 (1958), Seite 143
- [4] Quadrupol Mass Spectrometry and its Application, Herausgeber: P.H. Dawson, Elsevier Verlag 1976
- [5] A. Cornu R. & Massot "Compilation of Mass Spectral Data" Heyden and Son Ltd., London