

# FP16 – MASSENSPEKTROMETRIE

## 1 Zielsetzung des Versuchs

Der Versuch soll mit dem Verfahren der Massenspektrometrie sowie der qualitativen und quantitativen Analyse von Massenspektren vertraut machen. Dabei werden die unterschiedlichen Transmissionsbedingungen  $\Delta M = \text{const.}$  und  $E = \text{const.}$  bei einem Quadrupol-Massenspektrometer untersucht und die aufgenommenen Spektren physikalisch interpretiert.

Als Abschluss des Versuchs werden vorher nicht bekannte gasförmigen Substanzen nach dem Cracking-Pattern-Verfahren durch Analyse der Massenspektren bestimmt.

## 2 Vorkenntnisse

- Kinetische Gastheorie, Grundlagen der Vakuumtechnik, Druckerzeugung und Druckmessung
- Grundkenntnisse zum Ionisationsvorgang bei Elektronenstoß von Atomen und Molekülen, Dissoziation, Cracking Pattern, Ionen-Molekül-Reaktionen
- Prinzip der Massentrennung bei verschiedenen Massenspektrometern
- Aufbau und charakteristische Eigenschaften des Quadrupol-Massenspektrometers

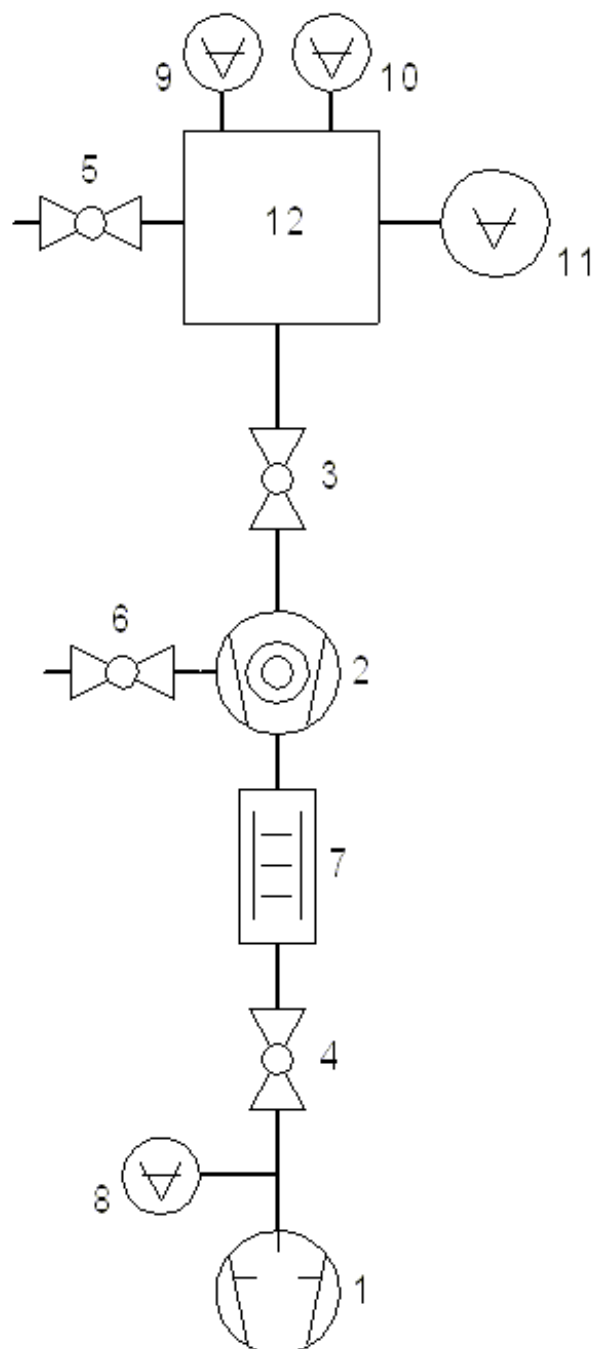
### Hinweis:

Zur praktischen Durchführung des Versuches sollte die Gebrauchsanweisung zum Massenspektrometer QUADRU VAC Q200 der Firma Leybold genau durchgelesen werden.

## 3 Literaturhinweise

- |                 |   |
|-----------------|---|
| Leybold         | Theoretische Grundlagen der Quadrupol-Massenspektroskopie   |
| W. Paul         | Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner<br>Zeitschrift für Physik, Band 152 (1958), Seite 143-147 |
| W. Paul         | Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld<br>Zeitschrift für Naturforschung, Nr.8a (1953), Seite 448-450                       |
| W. Paul         | Das elektrische Massenfilter<br>Zeitschrift für Physik, Band 140 (1955), Seite 262-273  |
| E. Blauth       | Dynamische Massenspektrometer, F. Vieweg, Braunschweig (1965)   |
| Leybold         | Gebrauchsanweisung zum Massenspektrometer QUADRU VAC Q200   |
| Micromass       | Mass Spectrometer partial pressure gauge<br>(für 10%-Tal-Definition, Auflösungsvermögen, Cracking-Pattern)                        |
| Demtröder       | Experimentalphysik 3, Springer, Berlin Heidelberg (2005)  |
| H. Budzikiewicz | Massenspektrometrie, Wiley-VCH, Weinheim (2005)   |
| K. Trembl       | Isotopentrennung 1.Teil: Klassische Methoden<br>Physik in unserer Zeit, Vol.6 Iss.4 (1975), Seite 110-117                         |
| H. Wutz         | Theorie und Praxis der Vakuumtechnik<br>Vieweg-Verlag Braunschweig  |

## 4 Versuchsaufbau



- |  |  |
|--|--|
| 1 Drehschieberpumpe                                  | 8 Wärmeleitvakuummeter<br>THERMOVAC      |
| 2 Turbomolekularpumpe                                | 9 Wärmeleitvakuummeter<br>THERMOVAC      |
| 3 Hochvakuumventil V1                                | 10 Ionisationsvakuummeter<br>PENNINGVAC  |
| 4 Hochvakuumventil V2                                | 11 Massenspektrometer<br>QUADRU VAC Q200 |
| 5 Dosierventil                                       | 12 Messanordnung<br>(Rezipient)          |
| 6 Belüftungsventil für die<br>Turbomolekularpumpe V3 |  |
| 7 Adsorptionsfalle                                   |  |

## 5 Versuchsdurchführung

Beachten Sie unbedingt die vom Betreuer erteilten Hinweise zu den einzelnen Geräten der Messapparatur! Starten Sie danach einige Probemessungen, um sich mit der Messanordnung vertraut zu machen. Stellen Sie hierzu den Emissionsstrom auf 0,2 mA und vermessen das im Massenspektrometer enthaltene Restgas bei einem Druck  $< 1 \cdot 10^{-5}$  mbar (gemessen mit dem COMBIVAC). Betrachten Sie den Massenbereich von 2 bis 50 Massen auf dem Oszilloskop, bei einer Zeitablenkung von 1s/Div und einer Durchlaufzeit von 10 s. Verändern Sie die Y-Ablenkung am Oszilloskop und die Verstärkung des Ionenstromes so, dass das Spektrum optimal dargestellt wird.

Schauen Sie sich nun auf dem Oszilloskop mehrere Spektren an bei

- a) unterschiedlichen Massenbereichen,
- b) unterschiedlichen Durchlaufzeiten,<sup>1</sup>
- c) unterschiedlichen Zeitkonstanten.

Gegebenenfalls können auch Spektren mit dem Y/t-Schreiber aufgezeichnet werden.

Hinweis: Sollte in der Zwischenzeit der Druck unter  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar gefallen sein, so kann die Messung auch mit einem Emissionsstrom von 2 mA durchgeführt werden. Dazu wird erst einmal der Emissionsstrom ausgeschaltet. Danach wird der Knopf 2 mA gedrückt (der Knopf 0,2 mA springt heraus). Nun wird der Emissionsstrom wieder eingeschaltet.

### 5.1 Qualitative Bestimmung der chemischen Elemente und ihrer Massen im Restgas mit Hilfe der ( $\Delta M = \text{const.}$ )-Spektren

Zeichnen Sie das Gesamtspektrum (2 - 50 Massen) in der Transmissionsbedingung  $\Delta M = \text{const.}$  bei einer geeigneten Durchlaufzeit mit dem Y/t-Schreiber auf. Danach fahren Sie den Massenbereich in der Funktion *Hand* durch und bestimmen damit die Massen des aufgezeichneten Spektrums.

Grenzen Sie nun die erste Massengruppe (10 - 20) ein und verändern Sie die Einstellungen so, dass die Massengruppe auf dem Oszilloskop optimal dargestellt wird. Berücksichtigen Sie die Zeitkonstante. Nehmen Sie mit dem Y/t-Schreiber das Spektrum auf und fahren anschließend auch diese Massengruppe in der Funktion *Hand* durch.

### 5.2 Bestimmung des Auflösungsvermögens nach der 10% Tal-Definition

Grenzen Sie nun Massengruppen ein, jeweils um die Massen 18 (10 - 20), 28 (20 - 36) und 44 (36 - 50), und zeichnen von diesen die Spektren in geeigneter Weise auf, so dass Sie das Auflösungsvermögen  $M/\Delta M$  gut bestimmen können.

### 5.3 Theoretisches Auflösungsvermögen

Berechnen Sie das benötigte Auflösungsvermögen, um die im Massenpeak  $m/z = 28$  überlagerten Spezies  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}$  voneinander trennen zu können. Die zugehörigen Massen betragen 28,0061 u bzw. 27,9949 u.

Ermitteln Sie ebenfalls das erforderliche Auflösungsvermögen für die Trennung der beiden Isotopologen  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  mit ihren zugehörigen Massen 44,9932 u und 44,9940 u.

Welche maximale Auflösung ist bei einem Quadrupol-Massenspektrometer theoretisch möglich?

### 5.4 Quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Restgases mit Hilfe eines ( $E = \text{const.}$ )-Spektrums

Stellen Sie mit Hilfe des Oszilloskopes die optimale Darstellung des Gesamtspektrums (2 - 50 Massen) ein. Zeichnen Sie das Massenspektrum des Restgases im ( $E = \text{const.}$ )-Mode mit dem Y/t-Schreiber auf. Notieren Sie den Totaldruck! (COMBIVAC-Anzeige)

<sup>1</sup>Beachten Sie die Erläuterungen und Beispiele im Punkt 7.4.5 der Anleitung zum QUADRU-VAC Q200

### 5.5 Qualitative Bestimmung der chemischen Elemente und ihre Massen in der Umgebungsluft mit Hilfe der ( $\Delta M = \text{const.}$ )-Spektren

Die Bestimmung der Umgebungsluft wird bei einem Emissionsstrom von 2 mA vorgenommen. Öffnen Sie das Dosierventil und stellen Sie vorsichtig einen Druck zwischen  $1 \cdot 10^{-5}$  und  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar ein.

Es muss immer darauf geachtet werden, dass bei den nachfolgenden Messungen der Druck konstant bleibt. Gegebenenfalls muss das Dosierventil nachgestellt werden.

Stellen Sie mit Hilfe des Oszilloskopes die optimale Darstellung des Gesamtspektrums ein. Zeichnen Sie dann das Spektrum mit dem Y/t-Schreiber im ( $\Delta M = \text{const.}$ )-Mode auf.

### 5.6 Quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Umgebungsluft mit Hilfe der ( $E = \text{const.}$ )-Spektren unter Berücksichtigung des Restgasanteils

Stellen Sie mit Hilfe des Oszilloskopes die optimale Darstellung des Gesamtspektrums ein. Zeichnen Sie dann das Spektrum mit dem Y/t-Schreiber im ( $E = \text{const.}$ )-Mode auf. Achten Sie darauf, dass der Druck konstant bleibt. Notieren Sie den Totaldruck! (COMBIVAC-Anzeige)

### 5.7 Bestimmung der Partialdrücke sowie des Totaldrucks aus den Ionenströmen

Messen Sie die Partialionenströme der einzelnen chemischen Elemente.

### 5.8 Aufnahme von Spektren im VAR-Mode (manuell variierbares Auflösungsvermögen)

Stellen Sie mit Hilfe des Oszilloskopes die optimale Darstellung des Gesamtspektrums (Masse 2 - 50) ein. Zeichnen Sie ca. zehn Spektren im VAR-Mode mit verschiedenen Linienbreiten (einzustellen mit dem Potentiometer) auf. Sie sollten bei einer Linienbreite beginnen, bei der sich ein vernünftiges Spektrum aufzeichnen lässt.

### 5.9 Qualitative und quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer „unbekannten Substanz“

Zeichnen Sie mehrere Spektren mit dem Y/t-Schreiber im ( $E = \text{const.}$ )-Mode auf.

### 5.10 Vergleichende Messung des Vakuums mit Hilfe des Massenspektrometers und des Ionisationsvakuummeters

Schalten Sie die Druckmessung des QUADRUvac ( $P_{\text{tot}}$ ) ein. Stellen Sie mittels des Dosier-ventils unterschiedliche Drücke ein (gemessen mit dem COMBIVAC) und lesen die von dem QUADRUvac angezeigten Werte ab. Tragen die Druckwerte in eine Tabelle ein.

## 6 Auswertung

### 6.1 Qualitative Bestimmung der chemischen Elemente und ihrer Massen im Restgas mit Hilfe der ( $\Delta M = \text{const.}$ )-Spektren

Bestimmen Sie aus den gemessenen Spektren die im Restgas vorhandenen chemischen Elemente und ihre Massen nach dem Cracking-Pattern-Verfahren.

### 6.2 Bestimmung des Auflösungsvermögens nach der 10% Tal-Definition

Benutzen Sie die Massenpeaks mit  $m/z = 18, 28, 32, 44$  und tragen Sie  $A = M/\Delta M$  gegen  $M$  in einem Diagramm auf.

### 6.3 Theoretisches Auflösungsvermögen

Berechnen Sie das Auflösungsvermögen für die angegebenen Massenpeaks.

Hinweis zum maximalen Auflösungsvermögen: Interpretieren Sie das Stabilitätsdiagramm in vereinfachter Form.

### 6.4 Quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Restgases mit Hilfe eines ( $E = \text{const.}$ )-Spektrums

Berechnen Sie aus dem gemessenen Spektrum die prozentualen Anteile der chemischen Substanzen im Restgas. Bestimmen Sie die Partialdrücke als relative Anteile des Totaldrucks (COMBIVAC-Anzeige).

### 6.5 Qualitative Bestimmung der chemischen Elemente und ihre Massen in der Umgebungsluft mit Hilfe der ( $\Delta M = \text{const.}$ )-Spektren

Bestimmen Sie aus den gemessenen Spektren die in der Umgebungsluft vorhandenen chemischen Elemente und ihre Massen nach dem Cracking-Pattern-Verfahren.

### 6.6 Quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Umgebungsluft mit Hilfe der ( $E = \text{const.}$ )-Spektren unter Berücksichtigung des Restgasanteils

Bestimmen Sie die Partialdrücke als relative Anteile des Totaldrucks (COMBIVAC-Anzeige) und berechnen Sie die prozentualen Anteile der chemischen Substanzen in der Umgebungsluft unter Berücksichtigung des Restgasanteils.

### 6.7 Bestimmung der Partialdrücke sowie des Totaldrucks aus den Ionenströmen

Berechnen Sie die Partialdrücke der Hauptbestandteile (siehe dazu Leybold, Theoretische Grundlagen, S. 14 - 17).

Ermitteln Sie anschließend den Totaldruck und vergleichen Sie ihn mit der COMBIVAC-Anzeige.

### 6.8 Aufnahme von Spektren im VAR-Mode (manuell variierbares Auflösungsvermögen)

Interpretieren Sie die Spektren bezüglich Linienbreite und Linienhöhe. Tragen Sie für zwei Massenpeaks die Peakhöhe gegen die Linienbreite auf.

### 6.9 Qualitative und quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer „unbekannten Substanz“

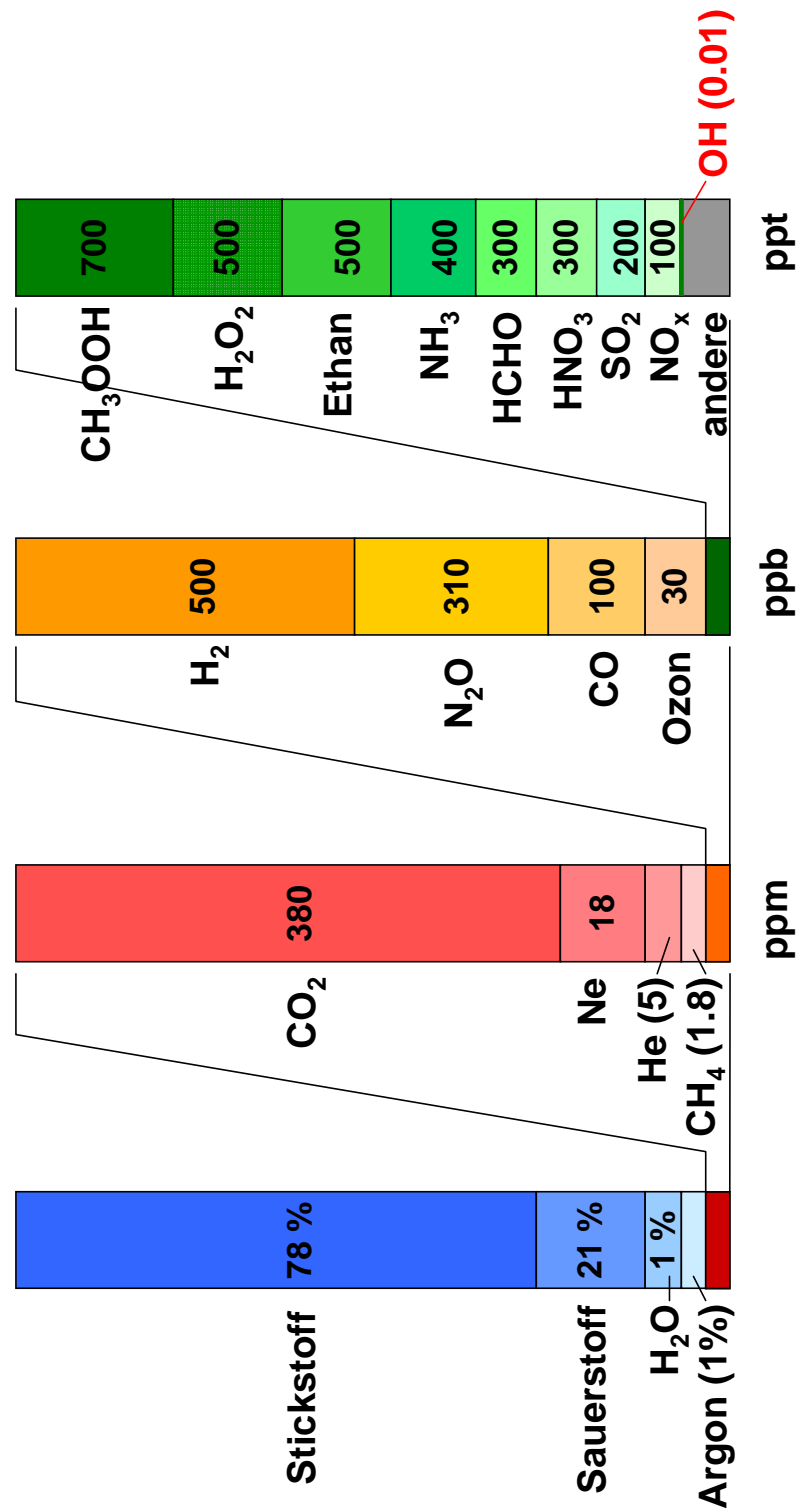
Ermitteln Sie anhand der gemessenen Spektren die unbekannte Substanz und treffen Sie quantitative Aussagen.

### 6.10 Vergleichende Messung des Vakuums mit Hilfe des Massenspektrometers und des Ionisationsvakuummeters

Tragen die gemessenen Druckwerte in einem Diagramm gegeneinander auf und interpretieren Sie Ihre Ergebnisse.

## 7 Anhang

### Zusammensetzung der Atmosphäre





## Liste verschiedener chemischer Substanzen mit ihren Haupt- und Nebenpeaks

Substanz		Hauptpeak	Nebenpeaks			
H <sub>2</sub>	(Wasserstoff)	2/100				
He	(Helium)	4/100				
CH <sub>4</sub>	(Methan)	16/100	15/85	14/19	13/08	12/02
NH <sub>3</sub>	(Ammoniak)	17/100	16/80	15/08	14/02	
H <sub>2</sub> O	(Wasser)	18/100	17/23	16/02		
Ne	(Neon)	20/100	22/10			
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	(Acetylen)	26/100	25/20	24/06	13/06	
CH <sub>2</sub> CHCl	(Vinylchlorid)	27/100	62/84	28/37	26/34	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	(Ethylen)	28/100	27/65	26/62	25/12	
CO	(Kohlenmonoxid)	28/100	12/05	16/01		
N <sub>2</sub>	(Stickstoff)	28/100	14/07	29/01		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	(Ethan)	28/100	27/33	30/26	26/23	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	(Ethylenoxid)	29/100	44/65	15/65	14/20	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	(Acetaldehyd)	29/100	44/46	43/27	42/09	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	(Propan)	29/100	28/59	27/38	44/26	
CH <sub>3</sub> OH	(Methanol)	31/100	32/67	29/65	28/06	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	(Ethanol)	31/100	45/51	29/30	27/24	
O <sub>2</sub>	(Sauerstoff)	32/100	16/11			
H <sub>2</sub> S	(Schwefelwasserstoff)	34/100	32/44	33/42	36/04	
HCl	(Chlorwasserstoff)	36/100	38/32	35/17		
Ar	(Argon)	40/100	20/11			
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	(Propen)	41/100	39/74	42/70	27/38	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	(Butan)	43/100	29/44	27/37	28/33	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	(Aceton)	43/100	58/33	15/20	27/08	42/07
CO <sub>2</sub>	(Kohlendioxid)	44/100	28/12	16/16	12/07	22/03
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	(Isopropanol)	45/100	43/17	27/16	29/10	
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	(Rotationspumpenöle)	57/100	55/73	43/73	41/33	
SO <sub>2</sub>	(Schwefeldioxid)	64/100	48/49	32/10	16/05	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(Benzol)	78/100	52/19	51/19	39/14	