



FAKULTÄT FÜR PHYSIK
PHYSIKALISCHES PRAKTIKUM FÜR FORTGESCHRITTENE
PRAKTIKUM MODERNE PHYSIK

Gruppe Nr. 110

Kurs: **Mo**

WS 2012 / 2013

Versuch: Massenspektrometer

Namen: Fleig, Georg

Krause, Marcel

Assistent: Peter, Moritz

durchgeführt am: 22.10.2012

Protokollabgabe am: _____

Note gesamt

+

-

0

Datum: _____

anerkannt: _____

Bemerkung:

Physikalisches Fortgeschrittenenpraktikum

P3

Versuch:
Massenspektrometer

aus dem Teilgebiet
Atomphysik

Versuchsprotokoll

von

Georg Fleig (georg@leech.it)
Marcel Krause (mrrrc@leech.it)

Gruppe: 110

Datum der Versuchsdurchführung:

22.10.12

I. Vorbereitung

Vorwort

Die Massenspektrometrie ist ein klassisches, altbekanntes Verfahren, um unbekannte Gase auf ihre Bestandteile zu analysieren. Im weiteren Sinne ist das Massenspektrometer generell geeignet, um Massen von Gasen zu bestimmen.

Im Laufe der Zeit haben sich weitere Anwendungsmöglichkeiten wie beispielsweise die Ermittlung von Dissoziations- und Auftrittsenergien oder die Analyse thermischer Zersetzungen gefunden, die wir im Laufe des Versuches kennenlernen werden.

Theoretische Grundlagen

Im Experiment wird von uns ein Quadrupol-Massenspektrometer verwendet werden, welches nur in bestimmten Druckbereichen zu betreiben ist. Im Zuge des Versuchs lernen wir nicht nur den Aufbau und die Anwendung des Massenspektrometers kennen, wir erfahren gleichzeitig auch mehr über den Einsatz der Vakuumtechnik und deren Anwendung in praktischen Gebieten. Es soll daher zunächst kurz auf das Vakuumssystem selbst eingegangen werden, bevor wir uns dem Aufbau des Massenspektrometers widmen.

Vakuumsystem

Als Vakuum bezeichnet man in den Naturwissenschaften in der Regel einen weitestgehend leeren Raum. Physikalisch spricht man von einem Vakuum, wenn ein Gas in einem evakuierten Behälter einen sehr viel geringeren Druck, und somit auch eine sehr viel geringere Teilchendichte, als das den Behälter umgebende Fluid besitzt. Um solch niedrigere Drücke in Bereichen von unter $p = 10^{-4}$ mbar in Laboratorien einzustellen, benötigt man neben Manometern zur Druckmessung auch geeignete Pumpen, von denen nachfolgend zwei vorgestellt werden sollen, die auch im Versuch Anwendung finden.

Drehschieberpumpe

Eine Drehschieberpumpe, auch Flügelzellenpumpe genannt, gehört zu den Verdrängerpumpen. Sie ist sowohl für die Saug- als auch für die Druckarbeit von Flüssigkeiten und Gasen geeignet. Die Bauart variiert zwar je nach Verwendungszweck, in Abbildung 1 ist jedoch der prinzipielle Aufbau jeder Drehschieberpumpe dargestellt.

Die Drehschieber (3) werden entweder durch die Kraft der Feder (4) oder alternativ durch die Fliehkraft des rotierenden Zylinders (2), dem Rotor, nach außen beschleunigt. Dadurch befinden sie sich stets so nah wie möglich am zylinderförmigen Stator (1). Nach einer vollständigen Umdrehung des Rotors finden so zweimal Ansaugvorgänge (blau) sowie Auslassvorgänge (rot) der sich durch die Pumpe bewegenden Fluide statt.

Turbomolekularpumpe

Die Turbomolekularpumpe ist eine Weiterentwicklung der gewöhnlichen Molekularpumpe. Eine solche Pumpe ist schematisch in Abbildung 2 skizziert. Die Moleküle des zu transportierenden Gases werden

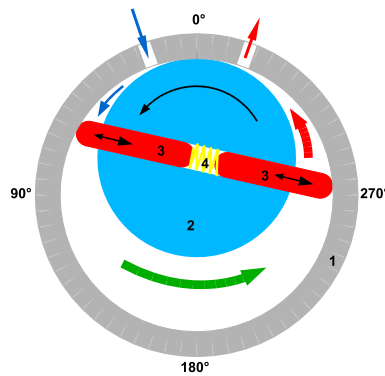


Abbildung 1: Aufbau einer Drehschieberpumpe. (Quelle: [3])

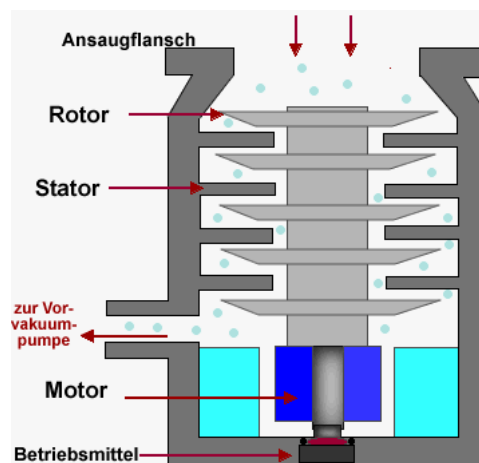


Abbildung 2: Schema einer Turbomolekularpumpe. (Quelle: [4])

von den schnell rotierenden Rotorscheaufeln durch Adhäsionskräfte zunächst aufgenommen und später wieder abgestoßen. Dabei erhalten sie durch die im Vergleich zur Drehachse der Pumpe geneigten Oberflächen des Rotors einen Impulsbeitrag in Achsrichtung. Die Frequenzen des Rotors reichen von 36000 bis zu 72000 Umdrehungen pro Minute. Dadurch ist der zusätzliche Geschwindigkeitsbetrag in Achsrichtung in Größenordnung von der mittleren thermischen Geschwindigkeit \bar{c} der Teilchen.

Die Pumpwirkung ist für Teilchen hoher molarer Masse wesentlich effektiver als für solche mit geringer. Beispielsweise lässt sich Wasserstoff mit vielen Arten von Molekularpumpen sehr viel schlechter aus einem Rezipienten pumpen als die restlichen Bestandteile der Luft. Für den korrekten Betrieb der Pumpe ist stets ein gewisses Vorvakuum erforderlich, dessen Größenordnung von der Art der Pumpe abhängt.

Ionisationsmanometer

Das Ionisationsmanometer bietet eine zuverlässige Messung in Druckbereichen von 10^{-2} mbar bis ungefähr 10^{-10} mbar. Man unterscheidet, abhängig von der Bauform, Kaltkathoden- und Glühkathodenmanometer. Im Praktikum verwenden wir ein Bayard-Alpert-Manometer, welches zu den Glühkathodenmanometern gehört. Daher gehen wir im Folgenden nur auf diese Bauform ein.

Die Glühkathode wird mit einem Strom derart aufgeheizt, dass sie durch Glühemission Elektronen

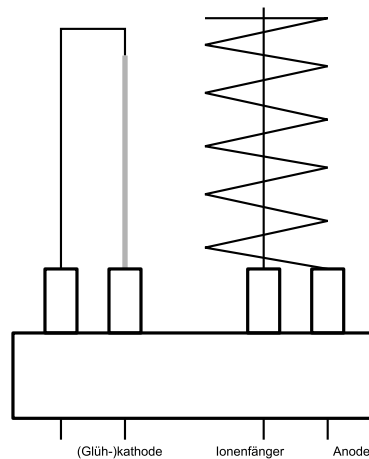


Abbildung 3: Aufbau eines Bayard-Alpert-Ionisationsmanometers. (Quelle: [5])

auslöst. Diese werden mit einer Saugspannung zwischen Kathode und Anode zu letzterer gezogen. Dabei stoßen sie mit dem Gas und ionisieren es. Der negativ geladene Ionenfänger zieht die positiv geladenen Ionen nun an.

Die Anzahl angezogener Ionen lässt sich direkt über das Potential am Ionenfänger messen. Da die Ionenzahl aber direkt von der Teilchenzahldichte und damit auch vom Druck im Rezipienten abhängt, lässt sich somit also der Druck bestimmen.

Massenspektrometrie

Als Massenspektrometrie bezeichnet man Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Masse von Atomen und Molekülen. Unter Kenntnis möglichst vieler Atommassen lässt sich mit Hilfe eines solchen Spektrometers außerdem die Zusammensetzung unbekannter, verdampf- und ionisierbarer Substanzen bestimmen, die im Folgenden als Analyten bezeichnet werden.

Da eine Vielzahl unterschiedlicher Massenspektrometer existieren, deren Aufbau und Funktionsweise sich teils erheblich voneinander unterscheiden, soll nur auf den im Versuch verwendeten Typ eines Quadrupol-Massenspektrometers eingegangen werden. Das Messverfahren basiert darauf, dass der Analyt in eine Dampfphase überführt und anschließend ionisiert werden kann. Dies kann prinzipiell auf verschiedenen Wegen erfolgen.

Ionenquellen

Die gewählte Art der Ionisation ist von vielen Analyt-spezifischen Faktoren abhängig. Im Wesentlichen unterscheidet man drei verschiedene Arten von Ionisation.

- Stoßionisation:
Elektronen, Ionen oder auch Photonen mit ausreichender Energie stoßen mit dem Analyt und lösen so Elektronen aus ihm heraus, wodurch der Analyt ionisiert wird.
- Thermische Oberflächenionisation:
Es wird der Langmuir-Effekt genutzt, welcher durch den quantenmechanischen Tunneleffekt gedeutet werden kann. Der Analyt trifft auf die Oberfläche eines heißen Metalls, dessen Austritts-

beit der Elektronen höher sein muss als die Ionisationsenergie des Analyts. Der Analyt verdampft an der Oberfläche und gibt dabei noch ein Elektron an das Metall ab.

- **Feldionisation:**

Die Elektronen des Analyts werden, ebenfalls aufgrund des Tunneleffekts, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in einem starken, inhomogenen elektrischen Feld aus ihrer Bindung gelöst, wodurch die Ionisation zustande kommt.

Da die von uns verwendete Ionenquelle im Wesentlichen auf Stoßionisation beruht, wollen wir darauf noch quantitativ eingehen.

Stoßionisation

In einem Ionisierungsraum der Länge l ionisiere ein Elektronenstrom der Stärke i den Analyten bei einem Druck p , wodurch ein Ionenstrom der Stärke I entsteht. Es gilt dann [2]:

$$I = N \cdot Q \cdot p \cdot l \cdot i \quad (1)$$

Wir bezeichnen dabei $N \cdot Q$ als differentielle Ionisierung, welche im Allgemeinen temperaturabhängig ist. Die Größe ist ein Maß für die Anzahl der Ionen, die durch ein Elektron auf einer Strecke von 1 cm über einem Querschnitt von 1 cm^2 gebildet werden, wenn der Analyt einen Druck von $1 \text{ Torr} \approx 133,322 \text{ Pa}$ aufweist.

Quadrupol-Massenspektrometer

Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden nun im Massenspektrometer genutzt, um auf die Masse, genauer auf das Verhältnis q/m aus Masse m und Ladung q der Zusammensetzung des Analyten, zu schließen. Das Quadrupol-Massenspektrometer ist ein häufig eingesetztes Messgerät, dessen Aufbau in Abbildung 4 schematisiert ist.

Jeweils zwei gegenüberliegende der insgesamt vier Polschuhe werden auf demselben Potential $V(t)$

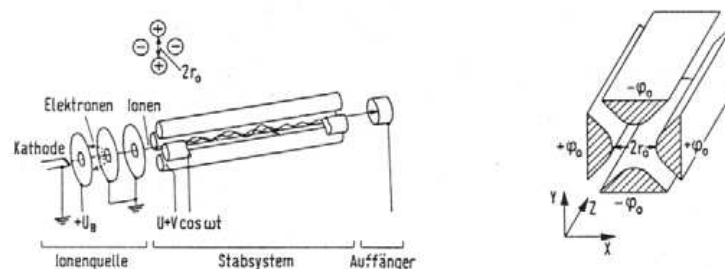


Abbildung 4: Schema eines Quadrupol-Massenspektrometers. (Quelle: [2])

gehalten, welches zeitlich periodisch mit der Kreisfrequenz ω schwankt. Diesem Wechselfeld wird das konstante Gleichspannungsfeld durch das Potential U überlagert. Man lässt nun den Ionenstrom aus der Ionenquelle in z -Richtung durch den Quadrupol laufen.

Es lässt sich zeigen, dass die Ionen der Ladung $q = e$ dann den Mathieuschen Differentialgleichungen¹ gehorchen. Die Lösung dieser Differentialgleichungen ist bekannt, und man findet, dass nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis q/m stabile Bahnen entwickeln. Andere Ionen, deren q/m -Verhältnis zu stark von diesem Ideal abweichen, kollidieren mit dem Quadrupol und gelangen somit nicht als Ionen zum Auffänger.

Stellt man nun das Verhältnis U/V geeignet ein, so kann man erreichen, dass nur noch Ionen einer ganz bestimmten Masse (bei gleicher Ladung) den Auffänger erreichen. Dadurch eignet sich der Aufbau also als Massenspektrometer.

Ionennachweis

Nachdem der Grundaufbau des Quadrupol-Massenspektrometers nun klar ist, soll kurz auf den Auffänger selbst eingegangen werden, welcher als Ionennachweis dient. Das grundsätzliche Problem an solchen Auffängern ist, dass sie die für das Massenspektrometer typischen Stromstärken von gerade mal 10^{-8} A zuverlässig nachweisen müssen.

Es hat sich als geeignet herausgestellt, sogenannte Faraday-Auffänger für diese Aufgabe zu benutzen. Diese zeichnen sich durch hohe Genauigkeit aus, da sie eine Reflexion der Ionen und damit eine Verfälschung des Signals verhindern. Dies hat nicht zuletzt auch Einfluss auf das Auflösungsvermögen der Apparatur.

In dem von uns verwendeten Massenspektrometer wird die nachgewiesene Stromstärke direkt in den Partialdruck umgerechnet, welchen derjenige Bestandteil des Analyts ausmacht, auf dessen Masse das Spektrometer gerade eingestellt ist.

Auflösungsvermögen

Da das Auflösungsvermögen eine die Messapparatur charakterisierende Größe ist, soll hier noch kurz darauf eingegangen werden. Es sei angemerkt, dass es eine Vielzahl verschiedener, teils willkürlicher Definitionen des Auflösungsvermögens gibt. Die genaue Diskussion, welche Definition nun am geeignetsten sei, ist genauso ermüdend wie ernüchternd, daher sei dafür auf geeignete Literatur verwiesen.

In unserem Versuch verwenden wir die %-Linienbreite-Definition des Auflösungsvermögens. Demnach ergibt sich das Auflösungsvermögen R_z bei der Masse m durch die Linienbreite Δm_z , die bei einer Signalthöhe von z % gemessen wird, zu:

$$R_z = \frac{m}{\Delta m_z} \quad (2)$$

Aufgabe 1: Einführung

Nachdem die theoretischen Grundlagen nun ausgiebig erörtert wurden, soll nun in einem ersten Versuch das eigentliche Messgerät und das Vakuumsystem näher kennengelernt werden. Abbildung 5 zeigt dabei den Versuchsaufbau, den wir zunächst betrachten werden.

Anschließend werden wir in einem Massenbereich von 1 u bis 200 u unter Standardbedingungen, also mit $E = 65$ eV sowie $I_e = 1$ mA, ein Restgas-Spektrum aufnehmen. Die dominierenden Linien lassen auf die Zusammensetzung des Restgases schließen.

¹Siehe auch: http://en.wikipedia.org/wiki/Mathieu_function#Mathieu_equation

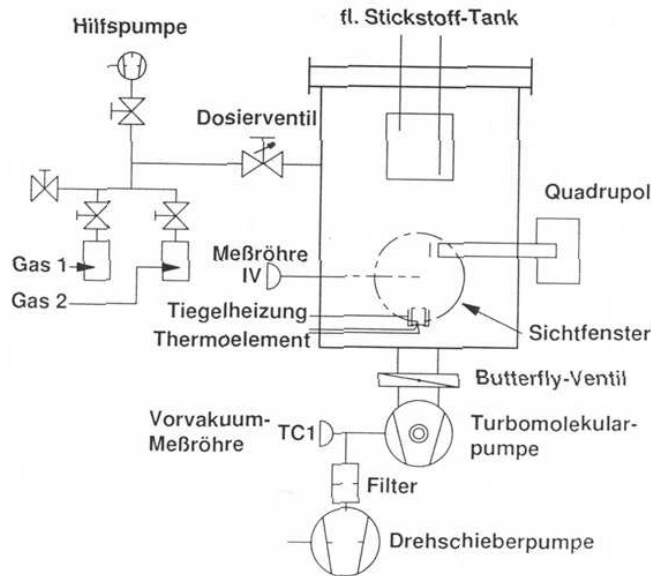


Abbildung 5: Schematisierter Versuchsaufbau (Quelle: [2])

Da sich Peaks bei $m = \{28, 32, 44\}$ u ergeben sollen, lässt sich vermuten, dass es sich dabei um die Gase Stickstoff mit $m = 28$ u, Sauerstoff mit $m = 32$ u sowie um Kohlenstoffdioxid mit $m = 44$ u handelt.

Wie wir in den theoretischen Grundlagen geklärt haben, hängen der Partialdruck und der Ionenstrom voneinander ab. Daher ist als geeignete Messgröße in dem von uns verwendeten Massenspektrometer der Partialdruck gewählt.

Im Folgenden soll nun untersucht werden, wie dieser von dem Elektronenstrom I_e für einen einzelnen Peak abhängt, es soll also experimentell die Beziehung $p(I_e)$ untersucht werden. Es ist dabei zu erwarten, dass der Partialdruck im Allgemeinen mit zunehmendem Elektronenstrom ansteigen wird, denn ein höherer Elektronenstrom sorgt für ein schärferes Signal am Auffänger.

Die erste Teilaufgabe schließt mit der Bestimmung des Auflösungsvermögens nach der % -Linienbreite-Definition, wie wir sie in den theoretischen Grundlagen diskutiert haben. Da diese Definition eine Bestimmung des Auflösungsvermögens unabhängig von der Anwendung des Geräts als gute Vergleichsgröße verschiedener Massenspektrometer ermöglicht, scheint sie tatsächlich die geeignetste für diesen Zweck zu sein.

Wir werden dann für einen Peak bei kleiner und für einen bei großer Massenzahl die Linienbreite Δm_z bei einer Signalhöhe von $z\%$ messen. Die sinnvollste Prozentzahl werden wir mit unserem Betreuer absprechen, erfahrungsgemäß dürfte sie aber im Bereich um die 10% liegen. Gleichung 2 liefert uns dann direkt das Auflösungsvermögen.

Wir vermuten, dass das Auflösungsvermögen mit zunehmender Massenzahl steigt, da Δm_z nur schwach steigen wird bei linearer Zunahme von m .

Aufgabe 2: Auftrittsenergie von Argon

Nachdem wir uns im ersten Aufgabenteil bereits mit ersten Anwendungen des Massenspektrometers zur klassischen Analyse eines Gasgemischs vertraut gemacht haben, lernen wir nun in der zweiten Aufgabe eine auf den ersten Blick untypische Anwendungsmöglichkeit kennen. Mit Hilfe des verwendeten Quadrupol-Massenspektrometers soll nun die Auftrittsenergie der Argon-Ionen Ar^+ sowie Ar^{++} bestimmt werden.

Wir werden zunächst die Kammer mit Argon-Gas bis zu einem Druck von $p = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar füllen. Der von uns eingestellte Energiebereich des Elektronenstroms soll während der Messung dann $E = 100$ eV nicht übersteigen.

Wir messen schließlich den Partialdruck p in Abhängigkeit der eingestellten Energie E sowohl für $m = 40$ u, was den Ar^+ -Ionen entspricht, als auch für $m = 20$ u für die Ar^{++} -Ionen. Letztere Halbierung der Masse ergibt sich wegen der doppelten Ladung über das Verhältnis q/m , wie es in den theoretischen Grundlagen bereits angesprochen wurde.

Um nun auf die Auftritts- und damit Ionisierungsenergie zu schließen ist es sinnvoll, durch den vorderen, linearen Bereich der sich einstellenden $p(E)$ -Kurven² eine Regressionsgerade der Form $p(E) = m \cdot E + c$ zu legen. Deren Schnittpunkt mit der x-Achse, welcher durch

$$E_a = -\frac{c}{m} \quad (3)$$

gegeben ist, entspricht dann der Auftrittsenergie.

Aufgabe 3: Quantitative Analyse

Ein weiteres, klassisches Anwendungsgebiet von Massenspektrometern stellt die Analyse der Zusammensetzung von Luft dar, welche Gegenstand der dritten Aufgabe sein soll. Um die Genauigkeit der Messwerte zu erhöhen, nehmen wir hier zunächst für die Massen $m = 14$ u sowie $m = 28$ u den Verlauf des Untergrunds des Partialdrucks p in Abhängigkeit der Elektronenenergie E auf. Um diesen Offset müssen wir die Werte gegebenenfalls korrigieren.

Anschließend belüften wir die Kammer bis zum Maximaldruck und nehmen ein Spektrum auf, welches anschließend indiziert wird. Zur Auswertung betrachten wir jeweils den höchsten Peak einer Gruppe für eine bestimmte Masse, beachten die geräteabhängige, relative Genauigkeit für die gewählte Masse und ermitteln so den Anteil des Stoffs in der Luft.

Zur Kontrolle soll später die Summe aller Partialdrücke gebildet und mit dem auf dem Ionisationsmanometer angezeigten Druck verglichen werden. Wir sagen dabei voraus, dass letzterer größer als die Summe aller Partialdrücke sein müsste, da in der Ionenquelle nur ein Bruchteil aller vorhandenen Atome ionisiert und damit im Auffänger registriert wird.

Auch über eine spezifische Fehlerquelle des Versuchs können wir bereits Vermutungen anstellen. So zeigt das Massenspektrometer Peaks abhängig von der Massenzahl der Ionen an. Es ist aber gut möglich, dass sich mehrere Bestandteile (und eventuelle Verunreinigungen) in der Luft dieselbe Massenzahl teilen. Daher ist eine Einteilung nach elementaren Bestandteilen in der Luft auf jeden Fall fehlerbehaftet.

²Vergleiche dazu Abschnitt 3.1.4.2.1, Seite 23 in der Vorbereitungsmappe zum Versuch „Massenspektrometer“

Aufgabe 4: Dissoziationsenergien von Stickstoff

Mit Hilfe des Massenspektrometers wollen wir nun, ähnlich wie in Aufgabe 2, die Dissoziationsenergien von Stickstoff ermitteln. Stickstoff kommt in der Luft am häufigsten als Molekül N_2 vor. Bei der Ionisierung gibt es also zwei mögliche Prozesse:



Die Prozesse lassen sich mit dem Spektrometer indirekt durch die Ionen bei $m(N_2^+) = 28 \text{ u}$ und $m(N^+) = 14 \text{ u}$ beobachten. Analog zu Aufgabe 2 variieren wir also die Elektronenenergie bei Beobachtung des jeweiligen Massenbereichs und messen den sich einstellenden Partialdruck. Mit linearen Regressionen und Gleichung 3 erhalten wir dann zunächst die jeweiligen Auftrittenergien. Man überlegt sich leicht, dass man mit diesen dann die Dissoziationsenergien über

$$\begin{aligned} E_D(N_2^+) &= E_a(N^+) - E_a(N_2^+) \\ E_D(N_2) &= E_a(N^+) - E_I \end{aligned} \quad (5)$$

berechnen kann, wobei die Ionisierungsenergie von Stickstoff zu $E_I = 14,5 \text{ eV}$ [2] gegeben ist.

Aufgabe 5: Qualitative Analyse

Die Möglichkeiten der Gasanalyse, wie sie Aufgabe 3 bereits quantitativ durchgeführt wurden, soll nun qualitativ mit einem unbekanntem Gas C_xH_y erfolgen. Wir nehmen Spektren dieses Gases bei Elektronenenergien von $E = \{15, 30, 65\} \text{ eV}$ auf und ermitteln dann mit Vergleichstabellen die Art des Gases. Wir erwarten, dass mit steigender Anregungsenergie die Anzahl verschiedener auftretender Ionen zunehmen wird, denn mit höherer Elektronenenergie dissoziiert das C_xH_y -Gemisch immer mehr in einzelne Bestandteile, da sich Wasserstoffatome abspalten können.

Aufgabe 6: Thermische Zersetzung

Neben der vielfach angewandten Gasanalyse lassen sich mit Hilfe eines Massenspektrometers auch Aussagen über die thermische Zersetzung von Feststoffen machen. Dieses Verfahren wollen wir im nächsten Aufgabenteil kennenlernen.

Als Referenz nehmen wir zunächst ein Restgas-Spektrum auf. Anschließend erhitzen wir kohlen-sauren Kalk ($CaCO_3$) auf etwa $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, wodurch er sich in seine Bestandteile zersetzt. Die Aufnahme eines weiteren Spektrums zeigt uns dann die Zersetzungsprodukte an. Chemisch betrachtet lässt sich vermuten, dass sich dabei CO_2 abspaltet und Branntkalk, also Calciumoxid (CaO) entsteht.

Anschließend kühlen wir den Kalk langsam ab und messen den Partialdruck der gasförmigen Komponente, welche nach unserer Vermutung Kohlenstoffdioxid sein müsste, in Abhängigkeit von der Temperatur. Daraus wollen wir die Zersetzungsenthalpie ΔH bestimmen. Dazu stellen wir zunächst das ideale Gasgesetz um:

$$p \cdot \Delta V = R \cdot \Delta T \quad \Leftrightarrow \quad \Delta V = \frac{R \cdot \Delta T}{p} \quad (6)$$

Dabei sei $R = 8,3144621(75) \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ [6]. Wir setzen dies nun in die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{\Delta V \cdot T} \quad (7)$$

ein und formen um. Dadurch erhalten wir:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \Leftrightarrow \frac{d \ln(p)}{dT^{-1}} = -\frac{\Delta H}{R} \stackrel{!}{=} m \cdot T^{-1} \quad (8)$$

Tragen wir nach der Messung also $\ln(p)$ über der reziproken Temperatur T^{-1} auf und führen eine Regression durch den linearen Teil durch, so erhalten wir die Steigung m , über die sich die Zersetzungsenthalpie zu

$$\Delta H = -m \cdot R \quad (9)$$

ergibt.

Aufgabe 7: Restgasanalyse

Als abschließende Aufgabe führen wir erneut eine klassische Gasanalyse durch. Zunächst werden wir wieder ein Restgas-Spektrum aufnehmen und wie in Aufgabe 3 die Bestandteile ermitteln. Anschließend kühlen wir das Gas mittels flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur deutlich unterhalb der Zimmertemperatur ab, und nehmen erneut ein Spektrum auf.

Wir erwarten, dass sich im zweiten Spektrum weniger Ionen als im ersten zeigen werden, da bei so niedrigen Temperaturen einige Bestandteile der Luft, beispielsweise Wasserdampf, eine Phasenumwandlung in den festen Aggregatzustand erleben. Diese können dann im Spektrum nicht mehr aufgenommen werden.

II. Auswertung

Aufgabe 1: Einführung

Ziel der ersten Aufgabe war neben einer qualitativen Analyse eines Restgasspektrums auch die Bestimmung der Linienbreite (und damit der Genauigkeit) des Massenspektrometers sowie der Zusammenhang zwischen Partialdruck und Beschleunigungsstrom.

Zunächst haben wir uns mit der Versuchsanordnung als Ganzes vertraut gemacht. Da sich in der Kammer noch Restgas von vorigen Versuchen befand, haben wir zunächst ein Restgasspektrum erstellt. Dabei haben wir darauf geachtet, dass die Normalbedingungen $E = 65 \text{ eV}$ sowie $I_e = 1 \text{ mA}$ eingestellt waren. Das Spektrum lief im Massenbereich 1 u bis 200 u , also dem Maximalwert des Massenspektrometers.

m in u	Stoff
2	Wasserstoff
14	Stickstoff atom.
18	Wasser
28	Stickstoff molek.
32	Sauerstoff
44	Kohlendioxid
56	Öle

Tabelle 1: Masse-Peaks und ihre entsprechenden Stoffe

Das sich einstellende Spektrum ist in Abschnitt III als Blatt 1.1 abgelegt. Es ergaben sich insgesamt deutliche Peaks bei den Massenbereichen $m = \{2, 14, 18, 28, 32, 44, 56\} \text{ u}$, die wir in Tabelle 1 vermuteten Stoffen zugeordnet haben. Da wir oberhalb von $m = 56 \text{ u}$ keine weiteren Peaks erhalten haben und dieser Peak für Gasanalysen redundant ist, werden wir im Folgenden den Abtastbereich auf $m \leq 50 \text{ u}$ beschränken.

Im zweiten Versuchsteil der ersten Aufgabe sollten wir nun den Zusammenhang zwischen Partialdruck und Stromstärke der Ionenquelle feststellen. Dabei konnten wir die Stromstärke über einen Skalenteil einstellen. Im Versuchsraum selbst hing eine Tabelle mit der Umrechnung zwischen Skalenteil und Stromstärke aus, daher haben wir in unserer Messwertetabelle direkt die Stromstärke eingetragen.

Wir haben nun die Stromstärke ab einem Wert von $I_e = 0,72 \text{ mA}$ in Schritten von $0,25$ Skalenteilen erhöht, ohne dabei die Maximalstromstärke von $I_e = 1,00 \text{ mA}$ zu überschreiten. Kleinere Stromstärken als die von uns gewählte Start-Stromstärke führten zu einer Deaktivierung des Filaments und damit zu einer ungenauen Messung. Mit jedem Schritt haben wir dann den angezeigten Partialdruck p aufgenommen. Unsere Messwerte sind in Tabelle 2 dargestellt.

I_e in mA	p in 10^{-9} mbar
0,72	-0,07
0,74	-0,05
0,76	-0,01
0,80	0,06
0,83	0,17
0,86	0,31
0,89	0,45
0,92	0,61
0,95	0,77
0,97	0,96

Tabelle 2: Messwerte für die Partialdruck-Stromstärke-Abhängigkeit

Zur besseren Darstellung haben wir nun zusätzlich den Partialdruck über der Stromstärke aufgetragen, wie es in 6 zu sehen ist. Man erkennt schön und deutlich, dass mit zunehmender Stromstärke der Partialdruck ansteigt. Daher werden wir in allen folgenden Versuchsteilen mit der maximalen Stromstärke von $I_e = 1,00$ mA arbeiten, um möglichst hohe Peaks zu erhalten. Natürlich ist es klar, dass die negativ gemessenen Drücke so physikalisch keinen Sinn ergeben. Es handelt sich dabei vielmehr um Unzulänglichkeiten in der Messapparatur und Messungenauigkeiten.

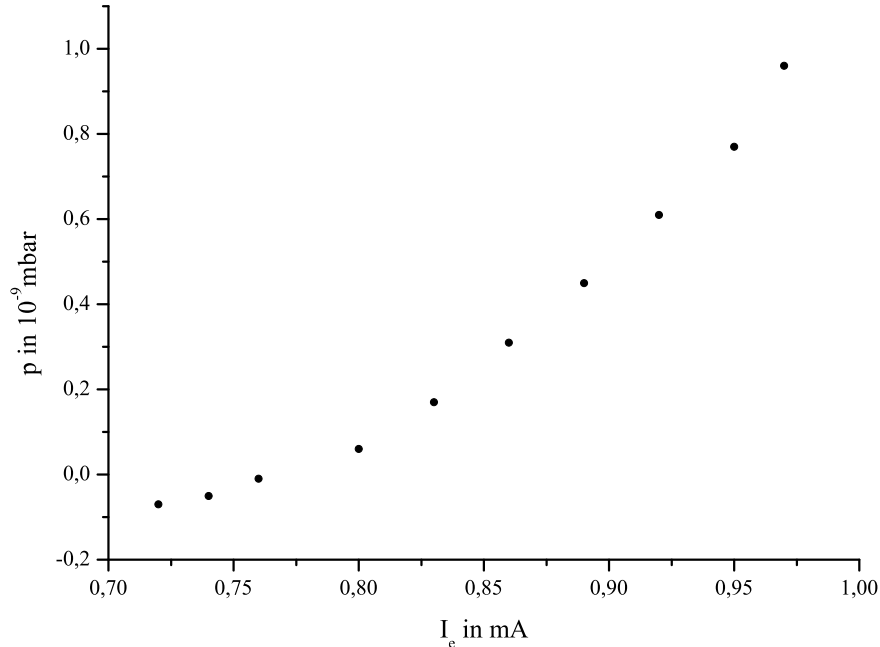


Abbildung 6: Schaubild zum $p(I_e)$ -Zusammenhang

Abschließend haben wir noch eine genauere Analyse in der unmittelbaren Umgebung des Wasser- sowie

des Kohlenstoffdioxid-Peaks vorgenommen. Wir haben dabei die Scan-Geschwindigkeit auf $0,1 \text{ amu/s}$ verringert, um eine höhere Auflösung zu erhalten. Für das Wasser haben wir die Bereiche $m \in [16, 21]$ u abgetastet, für Kohlenstoffdioxid hingegen $m \in [42, 47]$ u. Die beiden Kurven sind im Abschnitt III als Blätter 1.2 und 1.3 angehängt.

Anhand dieser Messungen wollen wir nun noch die Linienbreite als charakteristisches Merkmal der Messgenauigkeit des Massenspektrometers bestimmen. Dazu haben wir uns mit unserem Betreuer auf die 20%-Definition geeinigt. Die entsprechenden Markierungen sind auf den Messprotokoll-Blättern erfolgt und direkt in Tabelle 3 eingetragen. Mit Hilfe von Gleichung 2 haben wir dann direkt das Auflösungsvermögen berechnet.

m in u	Δm in u	R
18	0,84	21,4
44	0,86	51,2

Tabelle 3: Messwerte zum Auflösungsvermögen

Man sieht also deutlich, dass das Auflösungsvermögen mit steigender Massenzahl ansteigt. Dies liegt im Wesentlichen an der Definition in Gleichung 2. Während die Unschärfe Δm in verschiedenen Massenbereichen hinreichend konstant bleibt, steigt die Massenzahl natürlich mit höherer Masse an. Dadurch erhalten wir also bei hohen Massen auch hohe Auflösungsvermögen.

Aufgabe 2: Auftrittsenergie von Argon

Als nächste Aufgabe haben wir uns mit der Auftrittsenergie von Argon beschäftigt. Dabei haben wir Argon in die Kammer bis zum Maximaldruck eingefüllt und das Massenspektrometer zunächst auf den Wert $m = 20$ u festgelegt, womit wir die Ar^{++} -Ionen detektieren konnten. Bei der anschließenden Messung verdoppelten wir den Massenbereich, womit sich die Ar^+ -Ionen nachweisen ließen.

Mit Hilfe eines Drehreglers konnten wir nun die Beschleunigungsenergie der Elektronen in der Ionenquelle direkt regeln. Wir sind dabei stets unter dem Maximalwert von $E_{\text{max}} = 100 \text{ eV}$ geblieben. In Abhängigkeit von dieser Energie haben wir dann den Partialdruck gemessen. Unsere Messergebnisse finden sich in Tabelle 7 in Abschnitt III des Protokolls wieder.

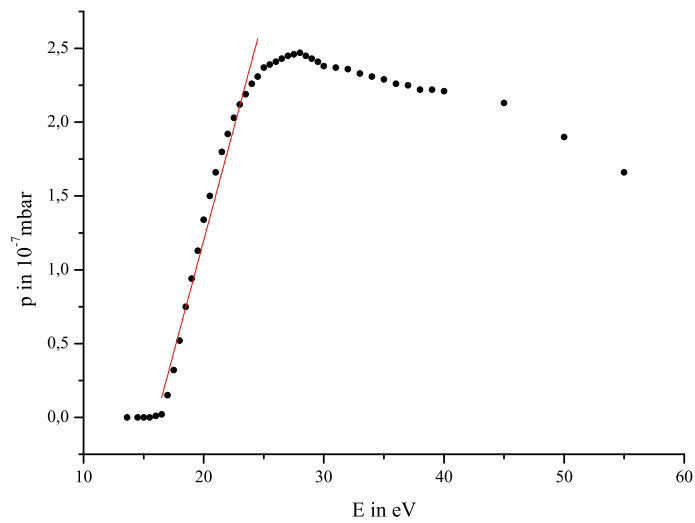


Abbildung 7: $p(E)$ für $m = 20$ u

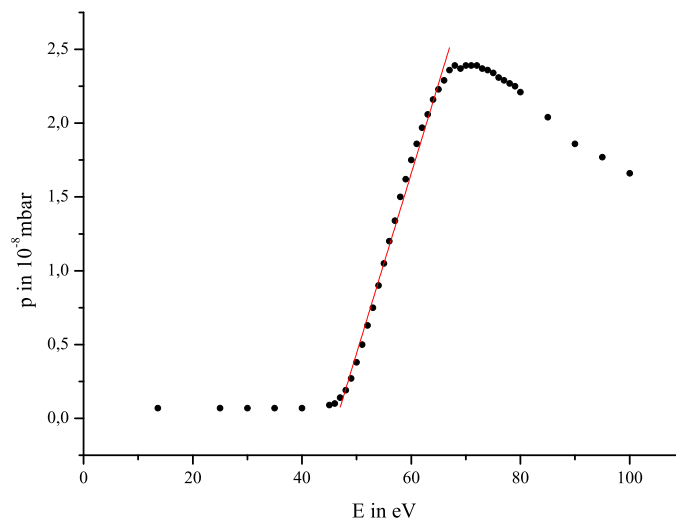


Abbildung 8: $p(E)$ für $m = 40$ u

Es wurde von uns nun der Partialdruck über der Beschleunigungsenergie aufgetragen, wie es in den Abbildungen 7 und 8 zu sehen ist. Dabei ergab sich ein unregelmäßiger Verlauf, welcher jedoch in einem Mittelbereich stets linear approximiert werden konnte.

Wir haben die lineare Regression in den begrenzt linearen Bereichen durchgeführt, wie es in den Graphen schön zu sehen ist. Origin lieferte uns auch direkt die Steigungen und y-Achsenabschnitte mit den

jeweiligen Standardabweichungen:

$$m_{20} = (0,1217 \pm 0,0025) \cdot 10^{-8} \text{ mbar/eV}, \quad c_{20} = (-5,6456 \pm 0,1446) \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$$

$$m_{40} = (0,3041 \pm 0,0131) \cdot 10^{-7} \text{ mbar/eV}, \quad c_{40} = (-4,8828 \pm 0,2698) \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$$

Über Gleichung 3 lässt sich nun die jeweilige Auftrittsenergie direkt bestimmen:

$$E_a(\text{Ar}^{++}) = (46,39 \pm 1,52) \text{ eV}$$

$$E_a(\text{Ar}^+) = (16,06 \pm 1,13) \text{ eV} \tag{10}$$

In obigen Ergebnissen wurde gleich der statistische Fehler der Messung berücksichtigt. Es soll kurz exemplarisch gezeigt werden, wie dieser ermittelt wird. Auf ein explizites Einsetzen der Werte wird an dieser Stelle aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Zur Fehlerermittlung nutzten wir die Gaußsche Fehlerfortpflanzung. Die Werte σm und σc stehen für die Standardabweichungen der Werte m respektive c , wie sie uns von Origin geliefert wurden. Der Fehler σE_a auf die Auftrittsarbeit ist dann:

$$\sigma E_a = \sqrt{\left(\frac{\partial E_a}{\partial c} \cdot \sigma c\right)^2 + \left(\frac{\partial E_a}{\partial m} \cdot \sigma m\right)^2}$$

$$= E_a \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma m}{m}\right)^2}$$

Vergleicht man diese Werte mit den Literaturwerten³ für Argon, nämlich $E_{a,\text{lit}}(\text{Ar}^+) = 15,76 \text{ eV}$ sowie $E_{a,\text{lit}}(\text{Ar}^{++}) = 43,39 \text{ eV}$, so finden wir eine Abweichung von +1,90% respektive +6,91%, für Ar^{++} liegt die Abweichung sogar außerhalb der Fehlertoleranz.

Als mögliche Fehlerquellen lassen sich hier die recht ungenaue und stark schwankende Anzeige des Partialdrucks nennen. Außerdem bildet sich die Flanke nicht zu Beginn bei sehr kleinen Beschleunigungsenergien aus, sondern erst in höheren Energiebereichen. Dies erschwert eine lineare Regression und sorgt so für Abweichungen.

Aufgabe 3: Quantitative Analyse

In der dritten Aufgabe erwartete uns eine klassische Aufgabe für das Massenspektrometer, die Analyse der Zusammensetzung eines Analyten. Wir haben die Kammer mit Raumluft befüllt und zunächst mit den Einstellungen wieder Normbedingungen hergestellt. Auch hier haben wir darauf geachtet, den Maximaldruck nicht zu übersteigen. Der Gesamtdruck, der uns angezeigt wurde, lag bei $p_{\text{ges}} = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$. Nach Absprache mit unserem Betreuer haben wir auf die Analyse des Untergrunds verzichtet und direkt mit der Aufnahme des Spektrums begonnen. Der Verlauf ist in Abschnitt III des Protokolls unter der Nummer 3 zu finden. In Tabelle 4 haben wir zunächst die unkorrigierten Messwerte des Partialdrucks p neben den jeweiligen Massenzahlen aufgetragen. Mit Hilfe der Cracking-Pattern⁴ konnten wir die jeweiligen Massenzahlen zu den Stoffen zuordnen. Anschließend haben wir mit Hilfe der Wichtungstabelle der relativen Empfindlichkeiten σ der einzelnen Stoffe die tatsächlichen Partialdrücke über

$$p_{\text{korr}} = \frac{p}{\sigma}$$

³<http://www.wolframalpha.com/input/?i=argon+ionisation+energy>

⁴Siehe: Vorbereitungsmappe zum Versuch „Massenspektrometer“ oder Aushang am Messplatz

Stoff	m in u	p in 10 ⁻⁷ mbar	Gewichtung	p _{korrr} in 10 ⁻⁷ mbar	Anteil
Stickstoff atom.	14	0,08	1,00	0,080	4,00%
Sauerstoff atom.	16	0,03	0,62	0,048	2,42%
Wasserdampf	18	0,04	1,17	0,034	1,71%
Stickstoff mol.	28	1,37	1,00	1,370	68,50%
Propan	29	0,02	0,00	0,000	0,00%
Sauerstoff mol.	32	0,26	0,62	0,419	20,97%
Argon	40	0,03	1,16	0,026	1,29%
Kohlenstoffdioxid	44	0,02	0,90	0,022	1,11%

Tabelle 4: Zusammensetzung der Luft

berechnet. Dadurch konnten wir direkt auf den prozentualen Anteil des jeweiligen Stoffes in der Luft schließen. Es sei dabei noch angemerkt, dass wir bei dem Wert für $m = 29$ u Propangas vermuten, weil dieses auch in einem späteren Aufgabenteil verwendet wird. Leider ist für dieses Gas die Gewichtung in der Tabelle nicht mit angegeben, deshalb haben wir es bei der Berechnung der Stoffanteile in der Luft außer Acht gelassen.

Die von uns so bestimmte Luft stimmt mehr oder weniger mit der erwarteten Zusammensetzung⁵ überein. Vor allem bei Sauerstoff liegt der von uns bestimmte Wert nah an dem Literaturwert von 20,942%. Unser Stickstoffanteil liegt allerdings deutlich unter den erwarteten 78,084%, wohingegen der CO₂-Gehalt stark über dem Literaturwert von 0,038% liegt.

Anhand des Vorhandenseins von Propan vermuten wir, dass die Apparatur vor der Messung nicht ausreichend gespült wurde, sodass sich noch Restgase von vorigen Versuchsgruppen in der Kammer befanden. Auch hier sei natürlich erneut auf die schwierige Partialdruckmessung als weitere Fehlerquelle verwiesen. Nichtsdestotrotz konnten wir in dem Versuch die Zusammensetzung der Luft zumindest näherungsweise bestimmen.

Aufgabe 4: Dissoziationsenergien von Stickstoff

Nachdem wir in Aufgabe 2 bereits die Aufttrittsenergie von Argon bestimmt haben, verfolgen wir nun in dieser Aufgabe ein ähnliches Ziel. Es sollen die Dissoziationsenergien von Stickstoff bestimmt werden. Nach Gleichung 4 gibt es für den Stickstoff zwei mögliche Prozesse bei der Ionisation. Um die Dissoziationsenergien korrekt zu bestimmen, müssen wir beide beachten.

Analog zu Aufgabe 2 haben wir für $m = 14$ u und $m = 28$ u den Partialdruck p in Abhängigkeit von der Beschleunigungsenergie E bestimmt. Die Messergebnisse finden sich in Abschnitt III als Tabelle 8 wieder. Auch hier haben wir nun wieder den Partialdruck über der Energie aufgetragen, wodurch sich die Zusammenhänge in den Schaubildern 9 und 10 ergaben.

⁵<http://de.wikipedia.org/wiki/Luft#Zusammensetzung>

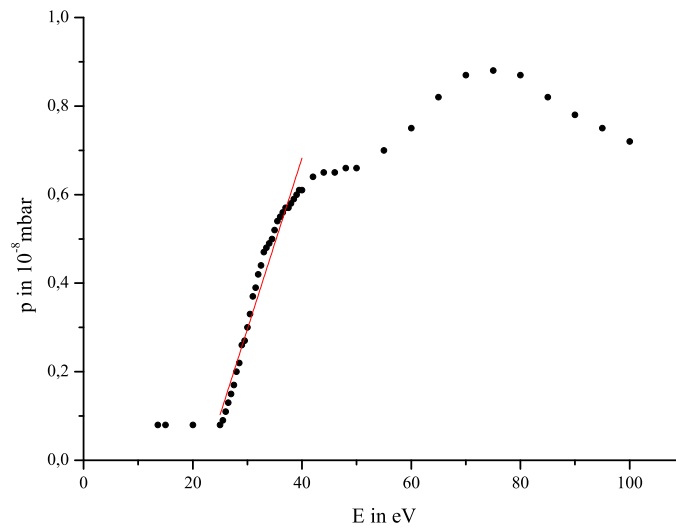


Abbildung 9: $p(E)$ für $m = 14$ u

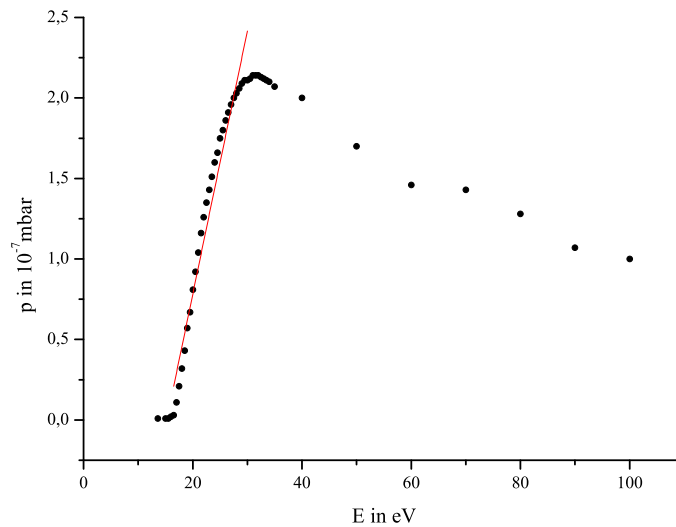


Abbildung 10: $p(E)$ für $m = 28$ u

Auch hier haben wir wieder in den hinreichend linearen Bereichen eine lineare Regression durchgeführt. Es ist dabei anzumerken, dass das Schaubild 9 noch einen zweiten linearen Bereich besitzt. Es könnte sein, dass dieses von entstehenden N_2^{++} -Ionen herrührt, die wir aber im Folgenden unbeachtet lassen. Origin lieferte uns wieder die Steigung m sowie den y -Achsenabschnitt c der beiden Regressionen mit-

samt den zugehörigen Standardabweichungen σm und σc .

$$m_{14} = (0,0387 \pm 0,0014) \cdot 10^{-8} \text{ mbar/eV}, \quad c_{14} = (-0,8634 \pm 0,0465) \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$$

$$m_{28} = (0,1634 \pm 0,0067) \cdot 10^{-7} \text{ mbar/eV}, \quad c_{28} = (-2,4850 \pm 0,1590) \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$$

Über Gleichung 3 können wir nun erneut die jeweilige Auftrittenergie direkt bestimmen:

$$E_a(\text{N}_2^+) = (15,21 \pm 1,16) \text{ eV}$$

$$E_a(\text{N}^+) = (22,31 \pm 1,22) \text{ eV}$$

Die Fehlerrechnung erfolgte analog zu Aufgabe 2 mit Hilfe von Gleichung 10. Da die Ionisierungsenergie von Stickstoff zu $E_I = 14,5 \text{ eV}$ [2] bekannt ist, liefert uns Gleichung 5 nun die Dissoziationsenergien:

$$E_D(\text{N}_2^+) = E_a(\text{N}^+) - E_a(\text{N}_2^+) = (7,10 \pm 1,68) \text{ eV}$$

$$E_D(\text{N}_2) = E_a(\text{N}^+) - E_I = (7,81 \pm 1,22) \text{ eV}$$

Wir nutzten dabei die Gaußsche Fehlerfortpflanzung:

$$E_D(\text{N}_2^+) = \sqrt{(\sigma E_{a,\text{N}^+})^2 + (\sigma E_{a,\text{N}_2^+})^2} = 1,68 \text{ eV}$$

$$E_D(\text{N}_2) = \sqrt{(\sigma E_{a,\text{N}^+})^2} = 1,22 \text{ eV}$$

Als Literaturwerte⁶ liegen $E_{D,\text{lit}}(\text{N}_2^+) = 8,713 \text{ eV}$ sowie $E_{D,\text{lit}}(\text{N}_2) = 9,759 \text{ eV}$ vor.

Wir erkennen also, dass bei uns zumindest die Größenordnung stimmt, die Fehler sind allerdings recht hoch und in einem Fall auch außerhalb des Bereichs der Standardabweichung. Ähnlich wie bei Aufgabe 2 vermuten wir, dass die Hauptfehlerquelle in dem nichtlinearen Anstieg der Flanke liegt, die eine genaue lineare Regression unmöglich macht.

Aufgabe 5: Qualitative Analyse

Mit Hilfe des Massenspektrometers sollte ein unbekanntes Gas der Zusammensetzung C_xH_y untersucht werden. Wir leiteten das Gas in den Rezipienten ein, sodass sich ein Totaldruck von $p_{\text{total}} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ergab. Bei drei verschiedenen Elektronenenergien $E = \{15, 30, 60\} \text{ eV}$ nahmen wir die Spektren auf, sie befinden sich im Messprotokoll. Die Graphen bei $E = 30 \text{ eV}$ und $E = 60 \text{ eV}$ sehen relativ ähnlich aus, bei $E = 15 \text{ eV}$ machen sich allerdings einige Unterschiede bemerkbar. Manche Peaks sind hier gar nicht zu sehen, andere weisen eine verschiedene Höhe zu den Peaks der beiden anderen Graphen auf. Wie in der Vorbereitung bereits beschrieben wurde, liegt das vermutlich daran, dass durch die höhere Elektronenenergie weitere Bestandteile des Gases dissoziiert werden. Damit steigt die Intensität mancher Peaks an. Für die weitere Diskussion verwenden wir den Graphen, der bei $E = 60 \text{ eV}$ aufgenommen wurde, da dort die Peaks am schärfsten sind.

Mit den Cracking Pattern war es einfach auf das unbekanntes Gas zu schließen. Wir vermuten stark, dass es sich dabei um Propan (C_3H_8) handelte, da der höchste Peak bei $m = 29$ liegt. In der nachstehenden Tabelle sind die Peaks den einzelnen Stoffen zugeordnet:

⁶<http://kobra.bibliothek.uni-kassel.de/bitstream/urn:nbn:de:hebis:34-2008051621531/3/DissertationLutzWerner.pdf>

m in u	Stoff	Peakhöhe in cm	erwartete rel. Höhe	erwartete Peakhöhe in cm	relative Abweichung in %
2	H	0,30	0	0,00	-
14	CH ₂	0,10	2,5	0,24	-57
15	CH ₃	0,40	3,9	0,37	9
18	H ₂ O	0,60	0	0,00	-
26	C ₂ H ₂	0,70	7,6	0,71	-2
27	C ₂ H ₃	3,40	37,9	3,56	-5
28	C ₂ H ₄	6,00	59,1	5,56	8
29	C ₂ H ₅	9,40	100	9,40	0
30	C ₂ H ₆	0,20	2,1	0,20	1
37	C ₃ H	0,20	3,1	0,29	-31
38	C ₃ H ₂	0,40	4,9	0,46	-13
39	C ₃ H ₃	1,40	16,2	1,52	-8
40	C ₃ H ₄	0,20	2,8	0,26	-24
41	C ₃ H ₅	1,30	12,4	1,17	12
42	C ₃ H ₆	0,40	5,1	0,48	-17
43	C ₃ H ₇	2,30	22,3	2,10	10
44	C ₃ H ₈	2,50	100	9,40	-73
45	?	0,10	1,3	0,12	-18

Tabelle 5: Bruchstücke von C₃H₈ und ihre theoretische und experimentelle Häufigkeit

Die erwartete Höhe der Peaks, welche wir anhand des Cracking Patterns bestimmten, stimmt bei den meisten Stoffen einigermaßen gut mit den gemessenen Höhen überein. Eine mögliche Fehlerquelle ist hier zum einen die Verunreinigung der Probe. Wie die Peaks zeigen, befand sich auch Wasser im Proberaum, welches nach Ionisation die Anzahl der H-Ionen erhöht und so das Ergebnis beeinflussen kann. Zum anderen kann es sein, dass die Energie der Elektronen noch nicht groß genug war um statistisch genügend Ionisationen durchzuführen, damit die Peakhöhen mit den theoretischen übereinstimmen. Dennoch zeigt dieser Versuch, dass das Massenspektrometer zur Analyse unbekannter Gase genutzt werden kann.

Aufgabe 6: Thermische Zersetzung

In diesem Versuchsteil sollten wir durch starkes Erhitzen von CaCO₃ eine thermische Zersetzung herbeiführen und mittels einer Analyse mit dem Massenspektrometer die die Zersetzungsprodukte bestimmen. Auf das Restgasspektrum als Referenz haben wir nach Absprache mit unserem Betreuer verzichtet, da zu erwarten war, dass wir die gesuchten Produkte auch so bestimmen konnten. Wir erhitzen die Probe auf etwa $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ und nahmen ein Spektrum von $m = 1$ bis $m = 50$ auf (siehe Messprotokoll). Deutlich zu sehen ist der Peak bei $m = 44$, welcher CO₂ entspricht. Damit wurde unsere Erwartung bestätigt, dass sich beim Erhitzen CO₂ abspaltet.

Schließlich sollte noch die Zersetzungsenthalpie ΔH bestimmen. Dazu kühlten wir die Probe schrittweise ab und maßen den Partialdruck von CO₂ bei $m = 44$. Auf die momentane Temperatur im Rezipienten konnten wir durch die Spannungsanzeige des Thermoelements und einer entsprechenden Umrechnungskurve schließen. In der Vorbereitung wurde bereits gezeigt, wie von diesen Messwerten ΔH berechnet werden kann. Im nachfolgenden Schaubild ist daher $\ln p$ über T^{-1} aufgetragen. Die Messwerte selbst

befinden sich in Abschnitt III in Tabelle 9.

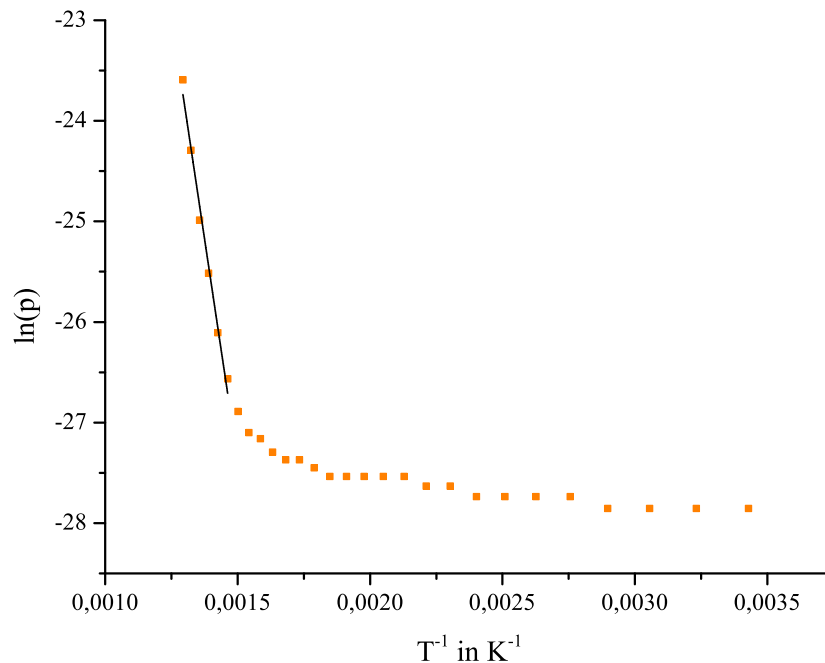


Abbildung 11: $\ln p$ über T^{-1} aufgetragen

Eigentlich hätte sich hier ein linearer Verlauf ergeben sollen, was allerdings offensichtlich nicht der Fall ist. Wir vermuten, dass wir bei den einzelnen Temperaturstufen nicht lange genug gewartet haben, bis die angezeigte Temperatur auch tatsächlich im ganzen Vakuum herrscht. Weiterhin ist es möglich, dass wir beim Messen nicht exakt auf der Spitze des Peaks waren, sondern etwas versetzt zu ihr. Daher benutzen wir für die weitere Auswertung nur die ersten sechs Messpunkte der Kurve, welche hinreichend linear verlaufen. Es ergab sich folgende Regressionsgerade mit statistischen Fehlern:

$$y = \underbrace{(-17604,4 \pm 953,3) \text{ K}}_m \cdot x + (-0,97 \pm 1,31)$$

Mit Steigung m und der Gleichung

$$\Delta H = -m \cdot R$$

erhalten wir für die Zersetzungsenthalpie

$$\Delta H = (146 \pm 8) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Dabei berechneten wir den statistischen Fehler von ΔH mittels Fehlerfortpflanzung unter Berücksichtigung des Fehlers der Steigung m :

$$\sigma \Delta H = R \cdot \sigma m = 7,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Da es uns nicht möglich war einen Literaturwert zu finden, berechneten wir mit Hilfe der Standardbil-

dungsenthalpien ⁷

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) &= -393,51 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_f H^\circ(\text{CaO}) &= -634,92 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3) &= -1220,0 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

einen theoretischen Wert für die Zersetzungsenthalpie ΔH . Dieser ergibt sich aufgrund der Reaktionsgleichung zu:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{theo}} &= 1 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 1 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CaO}) - 1 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3) \\ &= 191,57 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Unser Messergebnis weicht um etwa -24% vom theoretischen Wert ab. Allerdings muss man dazu sagen, dass der theoretische Wert mit Standardbildungsenthalpien berechnet wurde, welche nur unter Normalbedingungen gültig sind. Im Versuch herrschten andere Temperaturen und Drücke, weswegen der theoretische Wert mit Vorsicht zu genießen ist.

Aufgabe 7: Restgasanalyse

In diesem letzten Versuchsteil haben wir zwei Restgasspektren aufgenommen. Eines bei Zimmertemperatur, das andere bei $T \approx 77 \text{ K}$. Diese tiefe Temperatur haben wir durch Fluten einer Kammer im Rezipienten mit flüssigem Stickstoff erreicht. Die Skalierungseinstellungen wurden dabei nicht verändert, sodass die beiden Graphen gut miteinander vergleichbar sind. In der nachfolgenden Tabelle sind die von uns ausgemachten Peaks aufgelistet und den entsprechenden Elementen zugeordnet. Auf eine Korrektur der Peakhöhen wurde hier verzichtet, da nicht die Peaks bei gleicher Temperatur verglichen werden sollen, sondern die Peaks bei gleichem m bei unterschiedlichen Temperaturen interessant sind. Die Graphen befinden sich im Messprotokoll.

m in u	Stoff	Peakhöhe bei $T = 297 \text{ K}$ in cm	Peakhöhe bei $T = 77 \text{ K}$ in cm
2	Wasserstoff	1,3	0,6
14	Stickstoff atom.	0,3	0,0
16	Sauerstoff atom.	1,6	0,1
18	Wasser	6,5	0,5
28	Stickstoff	0,8	0,4
32	Sauerstoff	0,2	0,0
44	Kohlendioxid	0,6	0,1

Tabelle 6: Zuordnung der Peaks und deren Höhe

Man kann sehr gut erkennen, dass alle Peaks bei der tiefen Temperatur kleiner geworden sind. Bei Sauerstoff und Stickstoff war gar kein unterschied zum normalen Rauschen mehr zu erkennen. Das liegt daran, dass der Anteil der Stoffe, die bei dieser tiefen Temperatur noch in Gasphase sind, stark abgenommen hat. Der Gesamtdruck bei $T \approx 77 \text{ K}$ betrug $p_{\text{total}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$. Bei diesem Druck und dieser Temperatur liegt die Schmelztemperatur von Wasser bei $T_{\text{H}_2\text{O,s}} = 154,5 \text{ K}$ ⁸ und die Schmelztemperatur von

⁷Quelle: CRC Handbook of Chemistry and Physics. 86th ed. CRC Press: Boca Raton, FL, 2005

⁸Quelle: https://www.wolframalpha.com/input/?i=sublimation+temperature+of+water+at+2*10^%28-7%29+mbar

CO₂ bei $T_{\text{CO}_2,s} = 84,24 \text{ K}$ ⁹. Da die erreichte Temperatur unterhalb der beiden Schmelzpunkte lag, ist zu erwarten, dass die Stoffe in fester Phase vorlagen und daher nicht mehr mit dem Massenspektrometer detektiert werden konnten. Damit konnten wir zeigen, dass durch Abkühlung des Rezipienten je nach Temperatur bestimmte Gasanteile reduziert werden können.

Literatur

- [1] Meschede, D. (2006): *Gerthsen Physik*. 23. Auflage, Berlin.
- [2] Vorbereitungsmappe zum Versuch „Massenspektrometer“
- [3] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/2d/Rotary_vane_pump.svg (abgerufen am 14.10.12, 18:33)
- [4] http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/3/anc/masse/2_massenspektrometer/2_2_vakuumsystem/2_2_2_turbop/turbo_ms5bi0202.gif (abgerufen am 14.10.12, 18:58)
- [5] <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Bayard-Alpert.svg> (abgerufen am 14.10.12, 18:45)
- [6] <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r>

⁹Quelle: https://www.wolframalpha.com/input/?i=sublimation+temperature+of+carbon+dioxide+at+2*10^%28-7%29+mbar

III. Messprotokoll

m=40		m=20	
E in eV	p in mbar *10 ⁻⁷	E in eV	p in mbar *10 ⁻⁸
13,62	0	13,62	0,07
14,5	0	25	0,07
15	0	30	0,07
15,5	0	35	0,07
16	0,01	40	0,07
16,5	0,02	45	0,09
17	0,15	46	0,1
17,5	0,32	47	0,14
18	0,52	48	0,19
18,5	0,75	49	0,27
19	0,94	50	0,38
19,5	1,13	51	0,5
20	1,34	52	0,63
20,5	1,5	53	0,75
21	1,66	54	0,9
21,5	1,8	55	1,05
22	1,92	56	1,2
22,5	2,03	57	1,34
23	2,12	58	1,5
23,5	2,19	59	1,62
24	2,26	60	1,75
24,5	2,31	61	1,86
25	2,37	62	1,97
25,5	2,39	63	2,06
26	2,41	64	2,16
26,5	2,43	65	2,23
27	2,45	66	2,29
27,5	2,46	67	2,36
28	2,47	68	2,39
28,5	2,45	69	2,37
29	2,43	70	2,39
29,5	2,41	71	2,39
30	2,38	72	2,39
31	2,37	73	2,37
32	2,36	74	2,36
33	2,33	75	2,34
34	2,31	76	2,31
35	2,29	77	2,29
36	2,26	78	2,27
37	2,25	79	2,25
38	2,22	80	2,21
39	2,22	85	2,04
40	2,21	90	1,86
45	2,13	95	1,77
50	1,9	100	1,66
55	1,66		
60	1,47		
70	1,43		
80	1,39		

Tabelle 7: Messwerte zu Aufgabe 2

m=14		m=28	
E in eV	p in mbar *10 ⁻⁸	E in eV	p in mbar *10 ⁻⁷
13,62	0,08	13,62	0,01
15	0,08	15	0,01
20	0,08	15,5	0,01
25	0,08	16	0,02
25,5	0,09	16,5	0,03
26	0,11	17	0,11
26,5	0,13	17,5	0,21
27	0,15	18	0,32
27,5	0,17	18,5	0,43
28	0,2	19	0,57
28,5	0,22	19,5	0,67
29	0,26	20	0,81
29,5	0,27	20,5	0,92
30	0,3	21	1,04
30,5	0,33	21,5	1,16
31	0,37	22	1,26
31,5	0,39	22,5	1,35
32	0,42	23	1,43
32,5	0,44	23,5	1,51
33	0,47	24	1,6
33,5	0,48	24,5	1,66
34	0,49	25	1,75
34,5	0,5	25,5	1,8
35	0,52	26	1,86
35,5	0,54	26,5	1,91
36	0,55	27	1,96
36,5	0,56	27,5	2
37	0,57	28	2,03
37,5	0,57	28,5	2,06
38	0,58	29	2,09
38,5	0,59	29,5	2,11
39	0,6	30	2,11
39,5	0,61	30,5	2,12
40	0,61	31	2,14
42	0,64	31,5	2,14
44	0,65	32	2,14
46	0,65	32,5	2,13
48	0,66	33	2,12
50	0,66	33,5	2,11
55	0,7	34	2,1
60	0,75	35	2,07
65	0,82	40	2
70	0,87	50	1,7
75	0,88	60	1,46
80	0,87	70	1,43
85	0,82	80	1,28
90	0,78	90	1,07
95	0,75	100	1
100	0,72		

Tabelle 8: Messwerte zu Aufgabe 4

$T \approx 1$	$\ln p$
0,00129366	-23,5914848
0,0013242	-24,2916991
0,00135622	-24,9848463
0,00138982	-25,5147656
0,00142514	-26,1049648
0,00146229	-26,5663104
0,00150143	-26,8890838
0,00154272	-27,1003929
0,00158635	-27,1610175
0,00163252	-27,2945489
0,00168146	-27,3686569
0,00173342	-27,3686569
0,0017887	-27,4486996
0,00184762	-27,5357109
0,00191055	-27,5357109
0,00197792	-27,5357109
0,00205021	-27,5357109
0,00212799	-27,5357109
0,0022119	-27,6310211
0,00230271	-27,6310211
0,00240128	-27,7363816
0,00250868	-27,7363816
0,00262613	-27,7363816
0,00275512	-27,7363816
0,00289743	-27,8541647
0,00305525	-27,8541647
0,00323125	-27,8541647
0,00342877	-27,8541647

Tabelle 9: Messwerte zu Aufgabe 6