

DK 543.51:666.11.01:666.119.232:543.272

Massenspektrometrische Analyse des Inhaltes von Gasblasen in Gläsern im Pikoliterbereich

Von Heinz Knödler; Johann-Peter Bock und Wolfgang Knatz, München

(Vortrag vor dem Fachausschuß I der DGG am 26. Oktober 1978 in Würzburg)
(Mitteilung aus dem Bereich Forschung der OSRAM GmbH, München)

(Eingegangen am 4. August 1978)

Eine Ultrahochvakuum-Anlage zur dynamischen massenspektrometrischen Analyse des Inhaltes von Gasblasen in Gläsern wird beschrieben. Die Anlage besteht aus zwei Teilgeräten, jeweils mit einem Quadrupolmassenspektrometer ausgerüstet. Wesentliche Bestandteile und Merkmale der Anlage sind außerdem: Turbomolekularpumpen; UHV-Probenschleusen für Probenaußenmaße bis maximal $(5 \times 5 \times 50) \text{ mm}^3$ und Probenraumrestvolumina um 30 mm^3 , über Feinblenden unmittelbar an die Ionenquellenräume der Massenspektrometer angekoppelt; UV-Schnellschreiber, um Massenspektren in bis zu vier Simultanspuren linear oder logarithmisch aufzeichnen zu können; elektronischer Taktgeber, der selbsttätig Start und Ende des zyklischen Massendurchlaufs und des Schreibvorgangs

und den Probenbrechzeitpunkt bis auf $\leq 1 \text{ ms}$ Genauigkeit aufeinander abstimmt.

Eine volle Analyse von Restgas und Probegas in 10 aufeinanderfolgenden Teilspektren, jeweils über den Massenbereich $1 \text{ mu} \leq M \leq 74 \text{ mu}$ erstreckt, dauert 2,5 s. Die Geräte werden mit Standardgasblasen (Glaskapillaren) geeicht, die Daten mit Hilfe der EDV ausgewertet. Der mögliche Durchsatz beträgt derzeit 2 Proben/Stunde bei $\geq 10 \text{ nbar l}$ (20°C) Blaseninhalt. Die Nachweisgrenzen liegen um 10^{-12} bar l . Blasen mit $\geq 0,2 \text{ mm}$ Durchmesser können ziemlich sicher geöffnet werden.

Auswerteverfahren und einige Eigenschaften der Geräte werden qualitativ und quantitativ dargestellt und erörtert.

Mass spectrometer analysis of the contents of bubbles in glasses in the picolitre range

An ultrahigh vacuum apparatus for the dynamic mass spectrometer analysis of bubbles in glasses is described which uses two quadrupole mass spectrometers. The other essential features and characteristics of the apparatus are: turbomolecular pumps; UHV sample locks for samples up to $(5 \times 5 \times 50) \text{ mm}^3$ with residual volume of about 30 mm^3 which is coupled to the ion source space by diaphragms; UV rapid recorder capable of simultaneously recording four mass spectra traces either linearly or logarithmically; an electronic counter which automatically synchronizes start and end of the cyclic mass flow and of the recording process and the time of breaking the sample up to a precision of $\leq 1 \text{ ms}$.

A full analysis of residual gas and sample gas in ten successive partial spectra covering $1 \text{ mu} \leq M \leq 74 \text{ mu}$ takes 2,5 s. The apparatus was calibrated with standard bubbles (glass capillaries) and the data were evaluated by automatic data processing. The operating conditions allow two samples an hour for sample contents of $\geq 10 \text{ nbar l}$ (20°C). The limit of detection lies at about 10^{-12} bar l . Bubbles of diameter $\geq 0,2 \text{ mm}$ diameter can surely be opened.

The performance of the apparatus is described and discussed both qualitatively and quantitatively.

Analyse par spectrométrie de masse du contenu de bulles de gaz dans les verres dans le domaine du picolitre

On décrit une installation à ultra-vide destinée à l'analyse dynamique par spectrométrie de masse du contenu de bulles de gaz dans les verres. Cette installation se compose de deux appareils indépendants dotés chacun d'un spectromètre de masse quadrupolaire. On donne quelques éléments et caractéristiques importants de cette installation: pompes turbomoléculaires; traversées à ultra-vide pour les échantillons de $(5 \times 5 \times 50) \text{ mm}^3$ au maximum et des volumes résiduels du compartiment d'échantillons de 30 mm^3 accouplés directement aux compartiments de sources ioniques des spectromètres par des diaphragmes de précision; enregistreur UV rapide permettant l'enregistrement linéaire et logarithmique sur quatre voies; générateur d'impulsions assurant la synchronisation du début et de la fin du cycle de passage de masse, de l'enregistrement et du moment de fracture de l'échantillon avec une précision de l'ordre de $\leq 1 \text{ ms}$.

La durée d'une analyse complète du gaz résiduel et du gaz de l'échantillon sous forme de 10 spectres partiels successifs couvrant chacun un domaine de masse de $1 \text{ um} \leq M \leq 74 \text{ um}$ est de 2,5 s. Les appareils sont étalonnés à l'aide de bulles de gaz étalons (capillaires de verre). On exploite les résultats par ordinateur. Le débit maximum est actuellement de deux échantillons/heure ayant un contenu de $\geq 10 \text{ nbar l}$ (20°C). Les limites de détection se situent autour de 10^{-12} bar l . Il est possible d'ouvrir des bulles d'un diamètre de $\geq 0,2 \text{ mm}$.

On décrit le procédé d'exploitation et on discute de quelques caractéristiques de fonctionnement des appareils, qualitativement et quantitativement.

Als mögliche Verfahren der Analyse des Inhaltes von Gasblasen in Gläsern werden im Schrifttum insbesondere optische Emissionsspektroskopie, Mikrochemie, Massenspektrometrie, Gaschromatografie und Laser-Raman-Spektroskopie genannt. Erste Arbeiten, bei denen diese Verfahren auf Gasblasen angewandt wurden, erschienen von Ryde und Huddart [1], Gatterer [2]

(Emissionsspektroskopie), Enß [3] (Mikrochemie), Todd [4] (Massenspektrometrie), Bryan und Neerman [5], Schier und Bauer [6] (Gaschromatografie) und Rosasco und Simmons [7] (Laser-Raman-Spektroskopie). Neue Ergebnisse des massenspektrometrischen Gasblasenanalysenverfahrens und wesentliche Literaturzitate dazu sind in den Arbeiten [8 bis 21] zu finden. Neuerdings

bemüht man sich, Gaschromatografie und Massenspektrometrie auch für die Gasblasenanalyse [22] miteinander zu verknüpfen. Damit sollen einerseits gaschromatografisch nicht erfaßbare Gase (z. B. Helium beim He-Trägergasverfahren) oder in Säulen üblicher Länge nicht trennbare Gase (z. B. Argon und Sauerstoff) nachweisbar gemacht werden. Andererseits sollen Gase mit Molekelmassen ähnlicher Größe, wie Kohlenmonoxid und Stickstoff, mit Hilfe der zeitlichen, gaschromatografischen Trennung unmittelbar, und nicht nur mittelbar über Bruchstückionen, wie C^+ und N^+ , massenspektrometrisch eindeutig erfaßt werden können. Von Mulfinger stammen zwei zusammenfassende Artikel der Gasblasenanalyse bis zu den Jahren 1974 [23] und 1978 [24].

Die bisher in der Literatur beschriebenen Geräte zur massenspektrometrischen und zur gaschromatografischen Analyse kleiner Gasblaseninhalte arbeiten, mit einer Ausnahme, ohne Probenschleuse. (Beim gaschromatografischen Verfahren (Trägergasverfahren) mag dieser Verzicht kaum zählen, denn der verlangte Restgasdruck in der Probenkammer, vor Einschalten des Trägergasstromes, muß nicht im Ultrahochvakuum (UHV)-Bereich liegen.) Dennoch wurde nur von zweien der erwähnten Verfasser [16 und 25] die in diesem Falle einfach zu verwirklichende Möglichkeit eines minimalen Probenraum-Restvolumens und einer minimalen Probenraum-Oberfläche genutzt, um die Nachweisgrenzen auf möglichst kleine Werte zu vermindern. Mertens, Schoupe-Zubac und Boffe [17] scheinen die einzigen zu sein, deren massenspektrometrisches Analysengerät mit einer Vakuum-Probenschleuse ausgerüstet ist. Das Restvolumen der Probenkammer beträgt jedoch, soweit

aus der Veröffentlichung zu erkennen, ungefähr 100 cm^3 .

Im folgenden wird eine Ultrahochvakuum-Anlage zur dynamischen, massenspektrometrischen Analyse des Inhaltes von Gasblasen in Gläsern beschrieben, in der beide Forderungen – UHV-Probenschleuse und minimales Restvolumen der beladenen Probenkammer – erfüllt sind, um hohen Probendurchsatz und möglichst niedrige Nachweisgrenzen zu erreichen. Die Gesamtanlage enthält zwei Analysengeräte, A und B, mit voneinander abweichendem Probenbrechsystem. Die Probenschleusen arbeiten nach dem bei Polaschegg und Schirk [26] dargestellten Prinzip einer „zweistufigen“ UHV-Schleuse. Die Analysenanlage ist mit zwei unterschiedlichen Quadrupolmassenspektrometern bestückt; das des Gerätes B ist digitalisiert und erlaubt, die Meßdaten sowohl analog als auch digital zu erfassen.

1. UHV-Anlage zur Massenspektrometrie

Der Prinzipaufbau der Gesamtanlage ist im Blockschema (Bild 1) wiedergegeben. Die gemeinsamen Einheiten – Vor- und Hochvakuummeßgerät, Taktgeber und Schnellschreiber – können dem Gerät A oder dem Gerät B beigeordnet werden.

1.1. Analysengerät A

Bild 2a zeigt das Analysengerät A in der Seitenansicht. Ein Schnitt durch die Probenschleuse mit eingebauter Probenbrechvorrichtung ist in Bild 3a zu sehen. Die zu untersuchende Glasprobe liegt waagrecht in der Probenkammer, im Endzustand so, daß sich die Sollbruchstelle unmittelbar unter der Austrittsblende zur Elektronenstoßionenquelle des Quadrupolmassenanalysators befindet. Zum Aufbrechen der Blase schlägt der Stößel des elektromagnetischen Kraftgebers seitlich auf den Brechhebel, der dabei um einen kleinen Winkelbetrag in einer Ebene senkrecht zur Schleusenlängsachse und um diese Längsachse kippt und die mit ihm verbundene Kernwelle in eine entsprechende, kleine Drehbewegung um die Schleusenachse mitnimmt. Der mit der Kernwelle fest verbundene Brechhorn trifft so, in der gleichen Richtung wie der Brechhebel kippend, seitlich gegen die Sollbruchstelle der Probe.

1.2. Analysengerät B

In Bild 2b ist das Analysengerät B in der Seitenansicht dargestellt, in Bild 3b wieder ein Schnitt durch die Probenschleuse mit eingebauter Brechvorrichtung. Die zu untersuchende Glasprobe steht senkrecht, im voll eingeschleusten Zustand unmittelbar unter der Austrittsblende zur Elektronenstoßionenquelle des Quadrupolmassenanalysators. Der Druck der umgebenden Atmosphäre liefert die erforderliche Brechkraft. Nach Auslösen des elektromagnetisch gehafteten Sperrstifts läuft die Kraftgeberspindel in einer schraubenden Bewegung 0,5 bis 1 mm weit axial in die UHV-Kammer hinein und überträgt die Brechkraft über den balgfederten Brech-

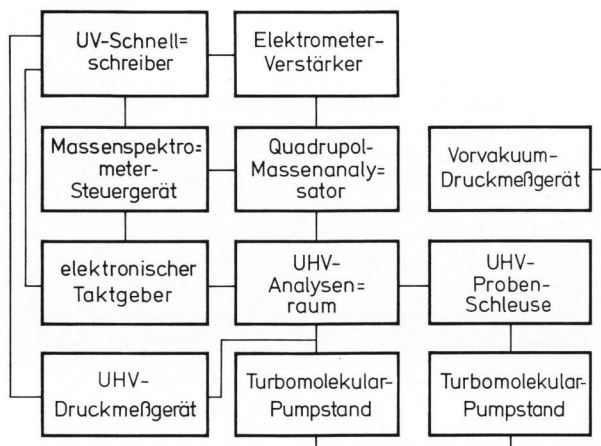


Bild 1. Blockschema der Analysenanlage.

Quadrupolmassenspektrometer (Hersteller BALZERS AG für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten)
in Anlage A: Massenanalysator QMA 142, Elektrometerverstärker QME 301, Steuergerät QMS 311;
in Anlage B: Massenanalysator QMA 150, Elektrometerverstärker QME 501, Steuergerät QMS 511.

UHV-Druckmeßgerät: IMG 040 (Hersteller: BALZERS AG für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten), Turbomolekularpumpstände: TSU 100 (Hersteller: ARTHUR PFEIFFER Vakuumtechnik, Wetzlar GmbH), Schnellschreiber: UV-OSCILLOGRAPH SE 6150, wie bei Fowkes und Parkinson [16] (Hersteller: SE Laboratories (EMI) Ltd.).

bolzen, an dessen Spitze der Brechdorn sitzt, auf die Sollbruchstelle der Glasprobe.

1.3. Verwendete Werkstoffe

Alle Metallteile des Ultrahochvakuumtraktes, außer den Kupfer-Conflat®-Dichtungen, bestehen aus Edelstahl. Die dem UHV ausgesetzten Flächen sind im HNO₃-Bad passiviert und, soweit möglich, mit einer dünnen Goldschicht belegt, um chemische Wechselwirkungen zwischen dem zu untersuchenden Blasengas und den Metalloberflächen zu vermeiden. Die Dichtringe der Probenschleusen bestehen aus Viton®, die Führungshülsen aus Hostaflon®. Für die Elektronenstoßionenquellen werden Rhenium-Glühkathoden verwendet. Ein dünner Gleitfilm (Lithelen®-Hochvakuumfett, bei 20 °C unmeßbar kleiner Dampfdruck, Leybold-Heraeus GmbH & Co., KG) auf der Schleusenwelle schützt die Viton-Ringe vor zu großem Abrieb und erlaubt leichtes Ein- und Ausschleusen der Proben. Die Massenspektren werden, vorerst nur analog, auf UV-Licht-empfindlichem Papier (Linagraph® direct print, Eastman Kodak Co.) aufgezeichnet.

2. Probenvorbereitung

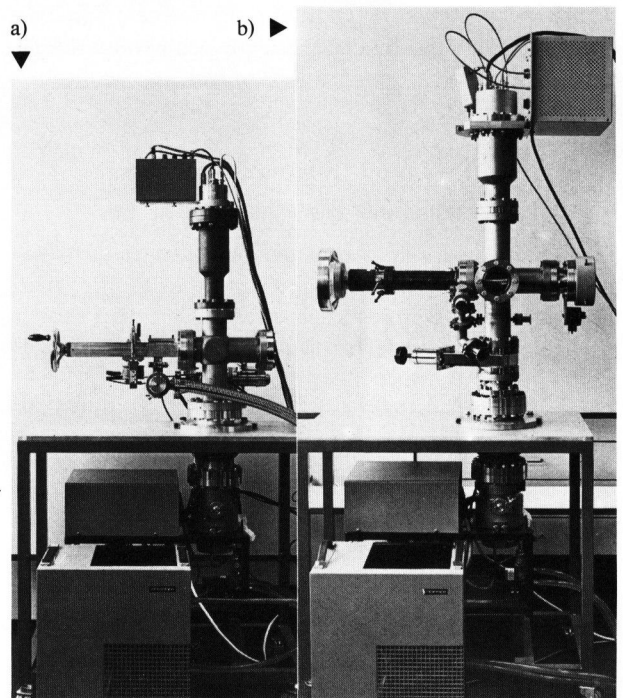
Mit der Anlage können alle blasenhaltigen Proben untersucht werden, deren äußere Maße in einen Quader von (5 × 5 × 50) mm³ (Gerät A) oder (5 × 5 × 30) mm³ (Gerät B) passen. Die Länge der Proben muß aber mindestens 6 mm betragen. In Richtung der Probenlängsachse sollte die Glasblase wenigstens 0,2 mm messen. Haarblasen (Gispfen), die häufig länger als 48 oder 28 mm sind, werden vorher mit spitzer Flamme auf geeignete Länge abgeschnürt. Für Proben, die das maximale Kammervolumen nicht ausfüllen, erwiesen sich – den Probemaßen entsprechende – Probenkammereinsätze aus Edelstahl, mit vergüteter, goldbelegter Ober-

fläche, als vorteilhaft. Eine vergrößerte Kammeroberfläche bei solcherart vermindertem Kammerraum läßt sich allerdings nicht vermeiden.

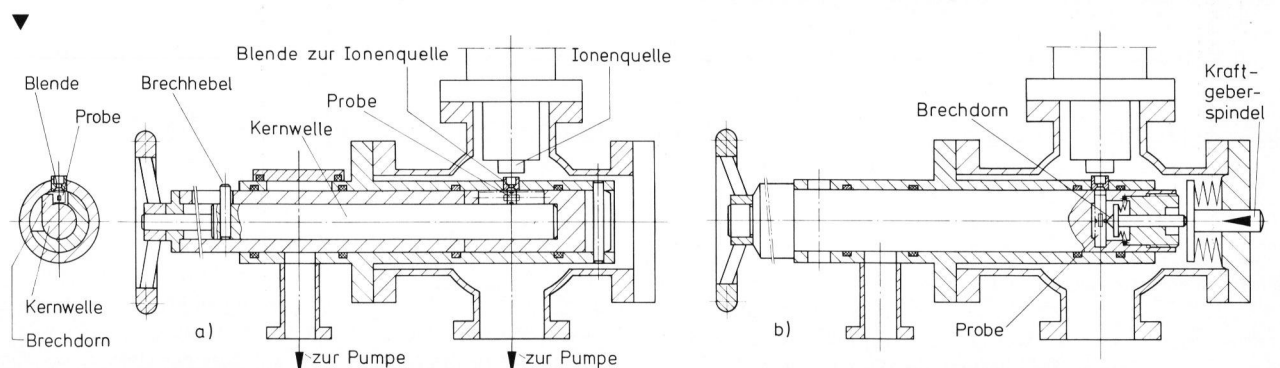
Die zu untersuchenden Glasproben werden zunächst grob vorgeschritten und erhalten dann, auf einen Drehbankschlitten gespannt, an einer Diamantbort-Topscheibe die endgültige äußere Form. Ähnlich, wie bei Mulfinger [25] beschrieben, werden die Proben danach mit Hilfe eines dünnen Sägeblatts an der Sollbruchstelle allseitig senkrecht zur Längsachse und bis nahe an die Blasenoberfläche heran eingeschlizt. So vorbereitete Proben erfordern eine nur geringe Brechkraft, zerfallen in der Regel in nicht mehr als die gewollten zwei Bruchstücke und lassen keine unnötig große, adsorptionsaktive Glasbruchfläche entstehen. Bei nahezu 800 bisher untersuchten Blasenproben zerbrach lediglich eine Probe in mehr als die beiden beabsichtigten Teile.

Für die Eichgasblasen dienen in der Regel Kapillarrohre (z. B. GW-Glas, Glaswerke Wertheim, das nach dem Teilen der Probe nicht thermisch entspannt zu werden braucht) mit 0,1 mm Innendurchmesser. Einseitig verschlossene Rohre werden an eine Hochvakuum-Füll-

Bilder 2a und b. Seitenansichten der Geräte; a) Anlage A mit waagrechtlicher Probenkammer, b) Anlage B mit senkrechter Probenkammer.



Bilder 3a und b. Schematischer Schnitt durch Probenschleuse und Brechvorrichtung a) des Gerätes A mit waagrechtlicher Probenkammer, b) des Gerätes B mit senkrechter Probenkammer.



vorrichtung angeschmolzen, unter Erhitzen bis an den Transformationsbereich evakuiert, im abgekühlten Zustand wiederholt mit dem Eichgas oder Eichgasgemisch gefüllt und erneut ausgepumpt, nach dem endgültigen Füllen auf den gewünschten Gasdruck mit spitzer Flamme von der Apparatur abgezogen und schließlich in gleichartige Abschnitte von $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ usw. der ursprünglichen Länge fortschreitend geteilt. Wie oben erhalten diese Standardproben einen ringförmigen Einschnitt an der Sollbruchstelle.

Für H_2O -Eichblasen eignen sich eher Rohre mit größerem als 0,1, z. B. 0,4 mm Innendurchmesser. Das Kapillarrohr wird, senkrecht hängend, oben mit der Hochvakuum-Füllvorrichtung verbunden, an seinem unteren Ende wird ein Glasgefäß mit Reinstwasser angesetzt, das Wasser bei leicht erhöhter Temperatur vakuumentgast, dann, für die Dauer der vakuumthermischen Reinigung der Kapillare, eingefroren, das Kapillarrohr oben abgezogen, das Wasser wieder aufgetaut, nach einiger Zeit das Wassergefäß vom Kapillarrohr abgezogen und das nun beidseitig verschlossene, mit H_2O -Dampf des temperaturbedingten, bekannten Sättigungsdampfdruckes gefüllte Kapillarrohr, wie oben geschildert, zerteilt. Schlägt sich, was gelegentlich vorkommt, flüssiges Wasser an der Kapillarwand nieder, so kann man, z. B. in einem Sandbad, mit Hilfe der zu messenden Sättigungstemperatur die eingeschlossene Wassermenge bestimmen.

3. Analyse

3.1. Aufnahme des Massenspektrums

Sobald, nach Einschalten der gesamten Elektronik – einschließlich der Elektronenstoßionquelle –, der zugelassene Höchst-Restgasdruck erreicht und die Probe in die Brechstellung gefahren ist, kann die Analyse beginnen.

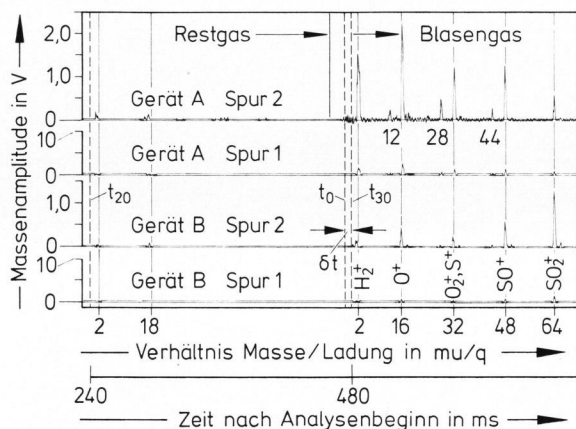


Bild 4. Zweites Teilspektrum ($t \geq t_{20}$) und drittes Teilspektrum ($t \geq t_{30}$) des Restgases und des Inhaltes zweier Gasblasen, die überwiegend SO_2 , außerdem Spuren von CO , H_2S und CO_2 enthielten, aufgenommen mit dem Gerät A (oben) und dem Gerät B (unten). Gerät A: $m_{SO_2} = 12,5 \text{ nbar l (20 °C)}$ Blaseninhalt, Elektronenstoßenergie $E_e = 100 \text{ eV}$. Gerät B: $m_{SO_2} = 11,4 \text{ nbar l (20 °C)}$ Blaseninhalt, Elektronenstoßenergie $E_e = 70 \text{ eV}$.

Ein Fingerdruck auf den Startknopf des elektrischen Taktgebers löst die Analyse aus, die im übrigen selbsttätig abläuft. Der Papiervorschub und der zyklische Massendurchlauf setzen ein. Während der ersten Durchläufe registriert der Schnellschreiber lediglich das Massenspektrum des Restgases. Dann wird, z. B. kurz vor Beginn des dritten Massenzklus, die Probe gebrochen und in acht weiteren Massenzyklen das Gas, das der geöffneten Blase entströmt, einschließlich des Restgashintergrundes, analysiert und aufgezeichnet. Danach schaltet der Taktgeber den Papiervorschub und den Massendurchlauf ab. Der experimentelle Teil der massenspektrometrischen Untersuchung ist beendet.

Für die meisten der zu untersuchenden Blasenproben geeignete Einstell- und Betriebswerte sind: $\leq 3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ Restgasdruck ($\leq 6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ bei Gas-mengen $\geq 10 \text{ nbar l (20 °C)}$), 80 bis 200 μm Durchmesser der Austrittsblende zur Elektronenstoßionquelle, 0,04 bis 0,7 mA Elektronenstrom der Kreuzstrahlionquelle, 1800 bis 2800 V Beschleunigungsspannung am 17stufigen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), $1 \cdot 10^8 \text{ V/A}$ Ausgangs/Eingangs-Empfindlichkeit des Elektrometerverstärkers bei Anlage A¹⁾ und $1 \cdot 10^6 \text{ V/A}$ bei Anlage B, 0,2 cm/V, 2 cm/V und 20 cm/V Amplitudenfaktor auf drei, für die lineare Darstellung der Spektren benutzten Simultanspuren und 500 mm/s Papiervorschub des Schnellschreibers, 3 ms/(mu/q) (μ = Masseneinheit, q = elektrische Ionenladungszahl) Zeitkonstante des Massendurchlaufs, $1,5 \leq R_{50\%} \leq 150$ Massenauflösung²⁾ im Arbeitsbereich $1 \text{ mu/q} \leq N \leq 100 \text{ mu/q}$ des Verhältnisses von Ionenmasse zu Ionenladungszahl, 1 mu/q oder $2 \text{ mu/q} \leq N \leq 74 \text{ mu/q}$ abgefragter Spektralbereich, 1 ms Verstärkerzeitkonstante, je 18 ms Rückstellzeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Massenzyklen und $\delta t = 6 \text{ ms}$ Abstand zwischen Probenbrechzeitpunkt t_0 und Anfangszeitpunkt $t_a = t_{30}$ des nachfolgenden, dritten Teilspektrums. Eine experimentelle Gasblasenanalyse mit zwei Teilspektren vor und acht Teilspektren nach dem Brechen der Probe dauert mithin insgesamt 2,4 s. Die 10 Teilspektren sind auf einem 120 cm langen Schreibstreifen festgehalten. Für die quantitative Analyse, vor allem kleinster Gasmengen und bei Restgasdrücken unter $5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$, ist es nützlich, das Spektrum zusätzlich im logarithmischen Maß aufzuzeichnen.

In Bild 4 sind zwei Beispiele mit den Geräten A und B aufgenommener Massenspektren dargestellt. Aus Platzgründen ist jeweils nur das zweite Teilspektrum (Restgas) und das dritte Teilspektrum (Gas der bei $t = t_0$ geöffneten Blase plus Restgas) in zwei Simultanspuren linear wiedergegeben. Das Massenspektrometer des Gerätes A war so

¹⁾ Der Verstärkungsfaktor des in der Anlage A benutzten, 8 Jahre alten SEV beträgt nur noch etwa 10 % des anfänglichen Wertes.

²⁾ Massenauflösung $R_{50\%} = N \cdot k/h(50\%) = 1,5 N$ mit $k = 1,5 \text{ mm/(mu/q)}$ = konstanter Abstand zweier um $\Delta N = 1 \text{ mu/q}$ verschiedener Massenlinien und $h(50\%) = 1 \text{ mm}$ = konstante Halbwertsbreite der Massenlinien bei einfach geladenen Ionen ($q = 1$).

eingestellt, daß die Molekülionen niedriger Masse und die Molekülbruchstückionen mit relativ großer Amplitude im Spektrum erscheinen. Der mechanische Stoß beim Brechzeitpunkt t_0 und seine mit der Zeit abklingende Nachwirkung zeichnen sich über die Mikrofonie des am Gerät A verwendeten Elektrometerversärkers ab. Demgegenüber ist die Mikrofonie beim Gerät B vernachlässigbar gering.

3.2. Auswertung der Massenspektren

Bei den bislang untersuchten Glasproben (Kieselglas, Kalk-Natronsilicatglas und Boro-Alumosilicatglas) wurden als Blaseninhalte vor allem H_2 , He, H_2O , CO, N_2 , O_2 , H_2S , Ar, CO_2 und SO_2 , einzeln oder in Gemischen, gefunden. Qualitativ lassen sich die Gase He, H_2O , H_2S , Ar, CO_2 und SO_2 , bei Ausschluß von Kohlenwasserstoffen, allein an Hand der im Spektrum enthaltenen Massenlinien der Molekülionen eindeutig bestimmen. Die quantitative Analyse dieser Gase ist mit Hilfe von Eichgasen ohne großen Rechenaufwand möglich. Enthält die zu untersuchende Blase aber CO , N_2 und CO_2 gemeinsam oder SO_2 und O_2 , H_2O und H_2 , so geht diese „Eindeutigkeit auf den ersten Blick“ in bezug auf H_2 , CO, N_2 und O_2 verloren. N_2^+ aus N_2 und CO^+ aus CO überlagern sich bei $N = 28$ mu/q. Die Molekülbruchstückionen S^+ aus SO_2 koinzidieren bei 32 mu/q mit O_2^+ , CO^+ aus CO_2 mit N_2^+ und CO^+ aus CO bei 28 mu/q und H_2^+ aus H_2O mit H_2^+ bei 2 mu/q. Auch die Linien bei 16, 14 und 8 mu/q liefern, allein genommen, keinen zuverlässigen Hinweis etwa auf Sauerstoff oder Stickstoff im Blasengas, da Beiträge zu $N = 16$ und 8 mu/q auch von O^+ und O^{++} aus SO_2 , CO_2 , CO und von S^{++} aus SO_2 stammen können und Beiträge zu $N = 14$ mu/q von CO^{++} aus CO oder CO_2 . Die Linie bei $N = 7$ mu/q darf hingegen, wegen der geringen Bildungswahrscheinlichkeit von CO^{4+} , eindeutig dem N^{++} , damit dem N_2 zugeordnet werden (sofern Stickstoff nicht in anderer chemischer Form zugegen ist).

Diese Beispiele lassen erkennen, daß im allgemeinen Falle, bei möglichen Linienüberlagerungen unterschiedlicher Ionen oder gleicher Ionen verschiedener Herkunft, auch dann quantitativ zu analysieren geboten ist, wenn eigentlich nur die Frage nach der Art der in der Blase enthaltenen Gase gestellt war. Craig und Harden [27] und Eppler [28] zeigen, wie man in der statischen Massenspektrometrie CO und N_2 bei Anwesenheit von CO_2 mit Hilfe von Bruchstückionen mit $N = 12$ und 14 mu/q (oder auch mit $N = 6$ mu/q, C^{++} , und 7 mu/q, N^{++}) schrittweise quantitativ zu trennen vermag. Auf ähnliche Weise werden in der hier vorliegenden Arbeit dynamisch aufgenommene Massenspektren ausgewertet, dabei aber die Möglichkeit der elektronischen Datenverarbeitung (Rechenanlage Hewlett-Packard 9830 A) genutzt, um die unbekannt Partialmengen von n Gasarten eines Gasgemisches aus den über die Analysenzeit integrierten Amplituden n verschiedener Massenlinien mit Hilfe eines regulären, linearen Gleichungssystems

$$m = K \cdot (CS)^{-1} u \tag{1}$$

zu bestimmen. Gleichung (1) gilt, unabhängig von der Zeit t, sofern ein konstantes Verhältnis zwischen dem Beitrag $a_{ij}(t)$ ($1 \leq (i, j) \leq n$) eines Gases j (in Form von Bruchstückionen oder mehrfach geladenen Molekülionen) zur Massenamplitude $a_i(t)$ bei $N = N_i$ und der Massenamplitude $a_{jj}(t)$ der einfach geladenen Ionen dieses Gases j bei $N = N_j = M_j$ besteht und zudem $a_{ij}(t)$ mit dem Massenfluß $\dot{m}_j(t)$ dieses Gases aus der Probenkammer in die Ionenquelle des Massenspektrometers funktional eindeutig, im einfachsten Falle linear zusammenhängt.

Die Spaltenmatrix **u** in Gleichung (1) setzt sich zusammen aus den n integrierten Massenamplituden

$$u_{pi} = \int_{t=0}^{\infty} a_{pi}(t) \cdot dt, \tag{2}$$

die Spaltenmatrix **m** aus den gesuchten n Gasmengen

$$m_{pj} = \int_{t=0}^{\infty} \dot{m}_{pj}(t) \cdot dt \tag{3}$$

der zu analysierenden Probe (Index p). In Gleichung (1) bedeutet außerdem K den Korrekturfaktor, mit dem der Einfluß gegebenenfalls geänderter Betriebsgrößen – wie Elektronenstrom I_e in der Ionenquelle, SEV-Spannung U_{SEV} oder Amplitudenfaktor an Massenspektrometer und Schreiber – im Vergleich zu Standardproben berücksichtigt wird.

Die Elemente der **C** und **S** genannten quadratischen Matrizen sind die nach den Gleichungen (7) bis (10) des Abschnitts 7. (Hinweis: Die Gleichungen (4) bis (40) sind in Abschnitt 7. zusammengestellt) an Standardproben zu ermittelnden Proportionalitätsfaktoren c_{ij} und s_{jj} . Die n Massenlinien des auszuwertenden Massenspektrums einer Probe, damit die Art der c_{ij} , müssen so gewählt werden, daß die n Teilgleichungen des Systems in Gleichung (1) voneinander linear unabhängig bleiben.

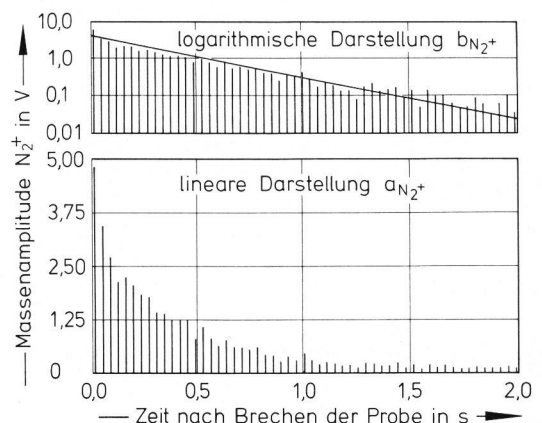


Bild 5. Verlauf der Massenamplitude N_2^+ bei $N = 28$ mu/q einer Standardblase mit $P \cdot V = m_{N_2} = 11,5$ nbar l ($20^\circ C$) Stickstoff Inhalt mit der Zeit t nach dem Brechen der Probe, dargestellt im logarithmischen Maß (oben) und im linearen Maß (unten), aufgenommen mit dem Gerät A. Wiederholffrequenz des Spektralausschnitts $26 \text{ mu/q} \leq N \leq 30 \text{ mu/q}$ ist etwa 27 s^{-1} .

Die u_j lassen sich angenähert numerisch, z. B. mit Hilfe von Gleichung (11) des Abschnitts 7. aus den im linearen Maß dargestellten Massenspektren oder planimetrisch bestimmen. Da aber der Anfangsbereich $a_1(t)$ sehr steil verläuft, ist es wichtig, die Funktion $a_1(t)$ grundsätzlich und bis zurück zu $t \rightarrow t_0$ zu kennen, will man allzugroße Fehler bei der Integration vermeiden. In Bild 5 ist die Amplitude $a_{28}+(t)$ des Ions N_2^+ einer Standardgasblase mit 11,5 nbar l (20 °C) N_2 logarithmisch und linear

aufgezeichnet. Die logarithmische Darstellung macht unmittelbar deutlich, daß der zeitliche Verlauf $a_{28}+(t)$ recht gut – praktisch vom Brechzeitpunkt t_0 an – der Exponentialfunktion in den Gleichungen (12) und (13) (siehe Abschnitt 7.) folgt. Die für das Integral $u_{28}+$ verlangte Größe $a_{28}+(0)$ kann demnach mit Hilfe von Gleichung (14) (Abschnitt 7.) und der nach t_0 linear extrapolierten Amplitude $b_{28}+(0)$ errechnet werden. Genauere Ergebnisse der numerischen Integration als die grobe Gleichung (11) liefern beispielsweise die Quadratformen von Bessel und Stirling, wenn man vom kritischen Abschnitt zwischen t_0 und $t_1(1)$ absieht.

Aus Bild 5 erhält man für diese Stickstoffprobe den nahezu konstanten Amplitudenabfall $\beta = 19,4 \text{ mm s}^{-1}$ in der logarithmischen Darstellung oder die Zeitkonstante $\alpha = 2,64 \text{ s}^{-1}$ des exponentiellen Abfalls in der linearen Darstellung. Somit ist die Fläche $u_{28}+$ unter der Einhüllenden der Masselinie $a_{28}+(t)$ auch nach Gleichung (18) (Abschnitt 7.) bestimmbar. Für die Zeitkonstante $\alpha = k_2 \cdot \beta$ wurde an insgesamt 96 Proben unterschiedlicher Gase der in Bild 6 wiedergegebene Gang $\alpha = 10 M^{-0,42}$ mit der Molekularmasse M gefunden. Gleichung (18) gilt aber nur für Masselinien, die ausschließlich Ionenanteile aus Molekeln gleicher Masse, wie CO und/oder N_2 , also mit gleichem α und β enthalten, nicht jedoch z. B. für $a_{32}+ = a(O_2^+ \text{ aus } O_2) + a(S^+ \text{ aus } SO_2)$. In diesen Fällen kann das zur Integration verlangte $b_i(0)$, damit $a_i(0)$, entweder aus dem Amplitudenverlauf in nichtlinearer Extrapolation gewonnen werden oder schrittweise mit Hilfe der Gleichungen (4), (7) und (12) und linearer Extrapolation der unterschiedlichen Amplitudenbeiträge, ausgehend vom Beitrag des schwersten beteiligten Gasmoleküls oder -atoms. Betroffen davon sind jedoch vor allem zusammengesetzte Masselinien bei niedrigem N_i mit nur kurzer Überbrückungszeit $t_1(1) - t_0$.

Nach Bild 7 hängt die Zeitkonstante α , gemessen an den Gasen O_2 und Ar, innerhalb der Meßgenauigkeit und des bei der Analyse erfaßten Inhalts- und Geometriebereichs der Proben, nicht von der Gasmenge in der Blase und auch nicht von der Blasenform ab.

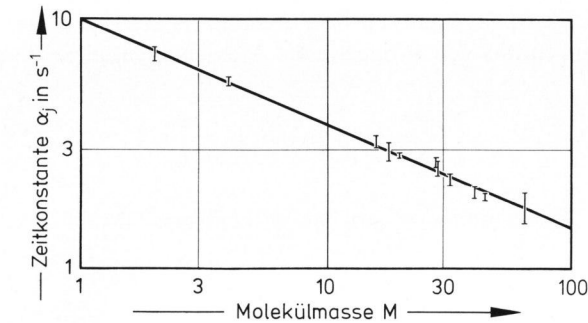


Bild 6. Zusammenhang $\alpha = 10 M^{-0,42}$ zwischen Zeitkonstante α und Molekularmasse M der 11 Gase H_2 , He, CH_4 , H_2O , Ne, CO, N_2 , Ar, CO_2 und SO_2 , aufgenommen mit dem Gerät A. Die Werte sind aus den Spektren von 96 Gasblasen mit unterschiedlichen Gasmengen und Blasenformen bestimmt, für N_2 , O_2 , CO_2 und SO_2 nicht nur aus Standardblasen, sondern auch aus untersuchenden Blasenproben der Glasfertigung.

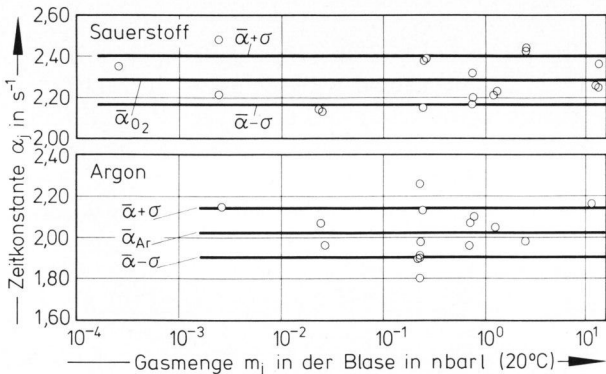


Bild 7. Zeitkonstante α_j aus den Massenspektren von 18 O_2 -Standardblasen und 16 Ar-Standardblasen über der Gasmenge m_j , aufgenommen mit dem Gerät A.

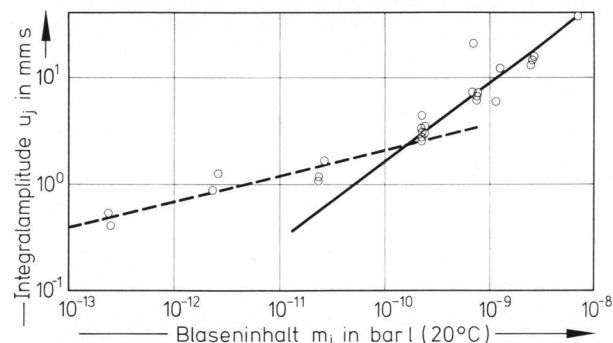


Bild 8. Zusammenhang zwischen der Integralamplitude u_j und der Gasmenge m_j von Argon-Standardblasen, aufgenommen mit dem Gerät A. Gesamtrestgasdruck $3 \cdot 10^{-8}$ mbar.

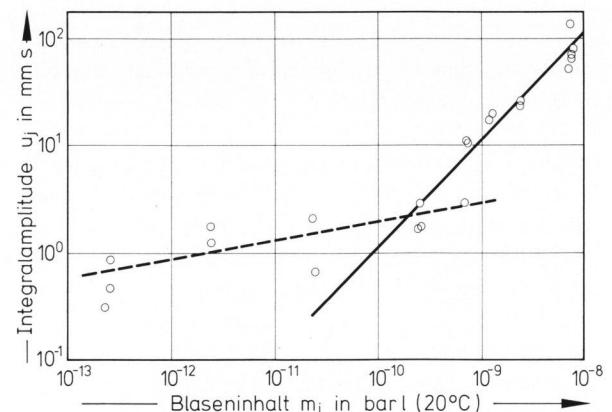


Bild 9. Zusammenhang zwischen der Integralamplitude u_j und der Gasmenge m_j von Sauerstoff-Standardgasblasen, aufgenommen mit dem Gerät A. Gesamtrestgasdruck $3 \cdot 10^{-8}$ mbar.

4. Leistungsgrößen der Analysenanlage

In Bild 8 sind Werte u_j des Gerätes A über der Sollmenge m_j des eingefüllten Gases für Argon-Standardblasen aufgetragen. Bild 9 zeigt entsprechende Werte für Sauerstoff-Standardblasen. Der $u_j(m_j)$ -Verlauf beider Gase hat einen Knick in der Nähe von $m_j = 0,3 \text{ nbar l}$ (20°C). Im oberen Mengenbereich besteht für Sauerstoff angenähert ein linearer Zusammenhang $u_j(m_j)$ (45° -Gerade in doppeltlogarithmischer Darstellung), nicht jedoch für Argon. Sowohl beim Sauerstoff als auch beim Argon konnten Blaseninhalte der Größe $m_j = m_{gj} = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ bar l}$ (20°C) mit $u_{gj} = 0,3 \text{ mm s}$ (umgerechnet auf die Normbetriebsbedingungen $I_e = 0,1 \text{ mA}$, $U_{SEV} = 2600 \text{ V}$ und Schreibspur 2 mit 2 cm/V) gerade noch analysiert werden.

Tabelle 1 gibt die an Standardblasen gewonnenen Werte s_{jj} des Gerätes A für 11 Gase wieder (wegen möglicher Nichtlinearität, wie bei Argon, auf Blasen mit 1 nbar l (20°C) Inhalt bezogen). Mit diesen Werten erhält man aus linearer Extrapolation gegen $u_{gj} = 0,3 \text{ mm s}$ die möglichen Grenzwerte $m_{gj}(\text{lin})$ des „linearen“ Bereiches in Spalte 3. In Spalte 4 stehen die im linken Zweig des Zusammenhangs $u_j(m_j)$ beim Restgasdruck $p_G = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ tatsächlich gemessenen Grenzwerte m_{gj} für Stickstoff, Sauerstoff und Argon. Werte der gleichen Größenordnung sind, von SO_2 abgesehen, auch für die übrigen Gase zu erwarten.

Die mögliche maximale Durchlaufrate beträgt derzeit etwa 0,5 Proben/h, wenn die zu analysierenden Gasmen gen im Bereich um 10^{-11} bar l (20°C) liegen und etwa 2 Proben/h, wenn die Gasmen gen $\geq 10 \text{ nbar l}$ betragen.

5. Diskussion

Die vorgeführten Meßbeispiele zeigen, daß bei kugelförmigen, unter üblichem Innendruck (etwa $0,3 \text{ mbar}$) stehenden Blasen nicht die massenspektrometrische Nachweisempfindlichkeit der Anlage die untere Grenze der Analysenmöglichkeit bildet, sondern vielmehr die geringe Wahrscheinlichkeit, Blasen mit Durchmesser $< 0,2 \text{ mm}$ sicher öffnen zu können. Lediglich Minoritätsanteile in Blasen üblicher Größe, ausgedehnte „Vakuolen“ oder dünne gasgefüllte Haarblasen beanspruchen die volle Leistungsfähigkeit des massenspektrometrischen Verfahrens. Die festgestellten Nachweisgrenzen liegen zehn- bis hundertmal niedriger als die von anderen massenspektrometrischen Gasblasenanalysengeräten und von gaschromatografisch arbeitenden Geräten berichteten Mindestmengen.

Genauigkeit und Reinheit des Standardblaseninhaltes bestimmen wesentlich die Genauigkeit der quantitativen Analyse. Mögliche Fehlerquellen sind: ungenau gemessener Fülldruck, Reaktion des Gases mit dem Glas beim Herstellen der Probe und Wechselwirkung Gas-Glaswand bei lagernden Proben. Wegen der zuletzt genannten Fehlermöglichkeit empfiehlt es sich, Eichproben erst unmittelbar vor dem Verbrauch herzustellen. Andererseits können Standardgasblasen gerade dazu dienen, Reak-

Tabelle 1. Empfindlichkeitsfaktor s_{jj} (für m_j in der Nähe von 1 nbar l (20°C)), Nachweisgrenze $m_{gj}(\text{lin})$ im linearen Bereich des Zusammenhangs zwischen Integralamplitude u_j und Gasmenge m_j von 11 Gasen und experimentell bestimmte Grenzmenge m_{gj} von N_2 , O_2 und Ar für Gerät A. Restgasgesamt druck $p_G = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ (20°C). Werte umgerechnet auf Normbetriebsbedingungen mit $I_e = 0,1 \text{ mA}$, $U_{SEV} = 2600 \text{ V}$ und 2 cm/V Amplitudenfaktor auf Schreibspur 2

Gasart	s_{jj} in mm s/nbar l	$m_{gj}(\text{lin})$ in pbar l	m_{gj} in pbar l
H_2	37	8	
He	8	38	
CH_4	30	10	
H_2O	16	19	
Ne	5	60	
CO	23	13	
N_2	17	18	0,40
O_2	11	27	0,25
Ar	9	33	0,25
CO_2	10	30	
SO_2	1	300	

tionsart und Reaktionskinetik zwischen Gasen und Gläsern zu untersuchen. H_2O -Kondensation an der Blasenwand, wenn das Probengas während der Expansion in der Probenkammer abkühlt, Reaktionen mit der Geräte wand und der Elektronenquelle der Ionenkammer und altersabhängige SEV-Empfindlichkeit verursachen weitere Fehler. Hinzu kommen die Gasemission aus dem Brechwerkzeug im Augenblick des Brechstoßes [18 und 21] und die Gasadsorption an der frischen Probenbruchfläche [11].

Die Arbeitsgeschwindigkeit ist derzeit noch vor allem vom zeitraubenden Verfahren, die analog aufgezeichneten Spektren manuell auszumessen, beschränkt. Vom geplanten Einsatz einer elektronischen Datenerfassungsanlage, wie bei Clinckemaille [29], die dann auch der unmittelbaren Datenverarbeitung dienen soll, wird wirksame Hilfe erwartet. Der mögliche Probendurchsatz kann außerdem erhöht werden, wenn man an Stelle der zweistufigen UHV-Schleuse ein dreistufiges System verwendet, z. B. ähnlich, wie es, neben einem zweistufigen System, Polaschegg und Schirk [26] veröffentlichten oder nach dem von Eppler [30] vor kurzem entwickelten, an einer massenspektrometrischen Gasblasenanalysenanlage angewandten Prinzip.

Im allgemeinen wird die zu untersuchende Blase so gefüllt sein, daß das ausströmende Gas, nach dem plötzlichen Brechen der Probe, alle vier Bereiche der Gasströmung – turbulente Strömung, viskos-laminare Strömung (Index V), Übergangsströmung (Index \dot{U}) und Molekularströmung (Index M) – durchläuft.

Bei Lewin [31] findet man für die lineare Differentialgleichung (21) (Abschnitt 7.) des molekularen Strömungsbereiches einer einseitig geschlossenen Kapillare die Lösung, Gleichung (24) (Abschnitt 7.), des zeitlichen und örtlichen Druckverlaufs unter den in Bild 10 angegebenen Randbedingungen. Gleichung (25) liefert die in Tabelle 2, Spalte 5, eingetragene Zeit $t_{90\% \text{ mM}}$ nach dem

Tabelle 2. Leitwert L_M des molekularen Bereiches und $L_V(0)$ des viskosen Strömungsbereiches zur Zeit $t = t_0$, Zeit $t_{90\% \text{ m M}}$ des molekularen Bereiches (Gasmenge m zu 90 % aus der Kapillare ausgeströmt), Zeit $t_{90\% \text{ p M}}(X/2)$ und $t_{90\% \text{ p ü}}(X/2)$ (Druck P bei $x = X/2$ um 90 % auf 10 % des Anfangswertes P_0 abgefallen) des molekularen und des Übergangsbereiches einer Kapillarahälfte mit $X = 10$ mm Länge, $D = 0,1$ mm Durchmesser, $P_0 = 67$ mbar Anfangsdruck und $m_j = 5,2$ nbar l (20°C) Inhalt bei $T = 293$ K Gastemperatur für H_2 , O_2 und SO_2 . Spalte 8 enthält die Werte $t_{90\% \text{ p ü}}(X/2)$ für Blasen gleicher Dimensionen, aber $P_0 = 270$ mbar

Gas	M	L_M in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$L_V(0)$ in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$t_{90\% \text{ m M}}$ in ms	$t_{90\% \text{ p M}}(X/2)$ in ms	$t_{90\% \text{ p ü}}(X/2)$ ($P_0 = 67$ mbar) in ms	$t_{90\% \text{ p ü}}(X/2)$ ($P_0 = 270$ mbar) in ms
H_2	2	$4,62 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$	1,43	1,49	1,08	0,6
O_2	32	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$8,24 \cdot 10^{-3}$	5,70	6,00	3,46	1,5
SO_2	64	$8,18 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	8,09	8,46	3,55	1,0

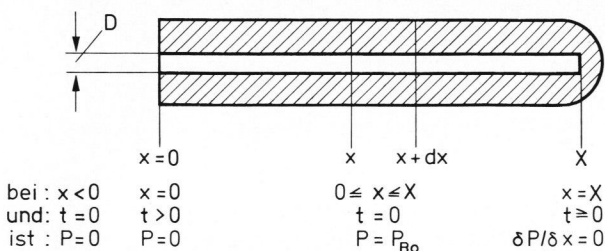


Bild 10. Schnitt durch die Halbkapillare (Durchmesser D , Länge X) mit festgelegten Randbedingungen des Ausströmvorgangs.

Brechzeitpunkt $t_0 = 0$, bei der die anfängliche Menge m_0 der Gase H_2 , O_2 und SO_2 zu 90 % aus einer Kapillarahälfte von $X = 10$ mm Länge und $D = 0,1$ mm Durchmesser ins Vakuum ausgeströmt wäre, hätten die Gase über die ganze Zeit $t > t_0$ hinweg nur den Gesetzen der molekularen Strömung unterliegen. Die Knudsen-Zahlen $0,01 \leq \lambda/D \leq 0,33$ ($\lambda =$ mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle) kennzeichnen den Übergangsbereich zwischen viskoser Gasströmung (linke Grenze) und molekularer Gasströmung (rechte Grenze). Sie entsprechen den Bereichen $1,2 \text{ mbar cm} \geq P \cdot D \geq 0,04 \text{ mbar cm}$ für H_2 , $0,65 \text{ mbar cm} \geq P \cdot D \geq 0,02 \text{ mbar cm}$ für O_2 und $0,3 \text{ mbar cm} \geq P \cdot D \geq 0,009 \text{ mbar cm}$ für SO_2 (20°C). Bei dem häufig angewandten Fülldruck $P_0 = 67$ mbar (50 Torr) der Standardgasblasen mit $D = 0,01$ cm Kapillardurchmesser befinden sich demnach H_2 zur Zeit t_0 im Übergangsbereich, O_2 und SO_2 im viskosen Strömungsbereich. Bei $P_0 = 270$ mbar (200 Torr) z. B. liegt der Anfang des Ausströmens aller drei Gase weit im viskosen Bereich. Hier gilt angenähert die nichtlineare Differentialgleichung (27) (Abschnitt 7.). Um die Ausströmzeiten vorerst wenigstens grob abschätzen zu können, wurde der Blasenrestdruck $P(t)$ mit dem Strömungsleitwert $L(P) = L_{\text{ü}} = L_M + L_V$ aus Gleichung (26) (Abschnitt 7.) für $P_0 = 67$ und 270 mbar der Gase H_2 , O_2 und SO_2 an der Stelle $x = X/2$ aus Gleichung (24) iterativ berechnet ($0 \leq t \leq 10$ ms, $\Delta t = 0,1$ μs , $X = 1$ cm, $D = 0,1$ cm).

Spalte 7 der Tabelle 2 enthält für den Übergangsbereich die Zeiten $t_{90\% \text{ p ü}}(X/2)$, bei denen der Druck an der Stelle $x = X/2$ der Halbkapillare von $P_0 = 67$ mbar

um 90 % auf $P_0/10 = 6,7$ mbar abgefallen ist, Spalte 8 die analogen Werte für $P_0 = 270$ mbar Anfangsdruck. In Spalte 6 stehen zum Vergleich die entsprechenden Werte $t_{90\% \text{ p M}}(X/2)$ für rein molekular angenommene Strömung nach Gleichung (24) (Abschnitt 7.). Nach den Werten in Spalte 5 und 6 nähern sich die $t_{90\% \text{ p}}(X/2)$ des Drucks den Ausströmzeiten $t_{90\% \text{ m}}$ des Blaseninhaltes recht gut an. Läßt man auch für den Übergangsbereich (oder viskosen Bereich) $t_{90\% \text{ p}}(X/2)$ an Stelle von $t_{90\% \text{ m}}$ gelten, so ist in allen Fällen ($2 \leq M \leq 64$ und $P_0 > 0$ mbar) die Ausströmzeit für die ersten 90 % des anfänglichen Blaseninhaltes $t_{90\%} < 10$ ms und damit kleiner als z. B. der Abstand $\Delta t = 12$ ms zwischen t_0 und der ersten, in Bild 5 aufgezeichneten Massenamplitude a_{28+} , b_{28+} . Das bedeutet, daß der Ausströmvorgang aus der Gasblase in das Restvolumen der Probenkammer praktisch ohne nennenswerten Einfluß auf den zeitlichen Ablauf der massenspektrometrischen Analyse bleibt, sich allenfalls in einer leicht überhöhten Massenamplitude innerhalb von $t - t_0 < 20$ ms auswirken kann.

Das Restvolumen der Probenkammer beträgt, wie weiter unten gezeigt, ungefähr $V_R = 0,03 \text{ cm}^3$, bei Blasen mit $m \leq 10$ nbar l Inhalt mithin der Druck $P_R \leq 0,34$ mbar. Die Strömung durch die kreisförmige Kammeröffnung in den Ionenquellenraum mit maximal 0,02 cm Durchmesser ist also, wegen $P_R \cdot D_R < 0,007 \text{ mbar cm}$, für alle Gase mit $2 \leq M_j \leq 64$ noch im molekularen Bereich. Ähnlich sind die Verhältnisse am Übergang vom Ionenquellenraum (Volumen $V_1 = 1,2 \text{ cm}^3$, Blendendurchmesser $2 \times D_1 = 0,6$ cm) zum UHV-Rezipienten mit $P_1 \cdot D_1 < 0,005 \text{ mbar cm}$. Nach Bild 11 gilt dann, wie bei Altomose und Bierwiler [18], die Näherungsgleichung (33) des Abschnitts 7. für den zeitlichen Verlauf des Druckes $P_1(t)$ im Ionenquellenraum. Die Zeitkonstante α_j des exponentiellen Abfalls der Massenamplitude müßte dann, wie Gleichung (38) zeigt, proportional zu $M_j^{-0,50}$ sein. Experimentell (siehe Bild 6) wurde aber $\alpha_j = 10 M_j^{-0,42}$ festgestellt. Gründe für diesen – geringen – Unterschied zwischen der theoretischen und der experimentellen Abhängigkeit $\alpha_j(M_j)$ liegen entweder in einer M_j -abhängigen Zeitkonstante des Quadrupolmassenspektrometers oder in einer, vom Gleichverteilungssatz auf die Translations-

freiheitsgrade abweichend verteilten kinetischen Energie der molekularen Strömung [32] (Diffusion), was einem laminaren Strömungsanteil entspräche [33].

Aus Gleichung (38) (Abschnitt 7.) errechnet man mit $D_R = 0,02 \text{ cm}$, $V_I = 1,2 \text{ cm}^3$ und $\alpha_j = L_R(V_R + V_I)/(V_R \cdot V_I) = 10 \cdot M^{-0,42} \text{ s}^{-1}$ das Restvolumen der Probenkammer zu $0,029 \text{ cm}^3$ (SO_2) $\leq V_R \leq 0,038 \text{ cm}^3$ (H_2). Für $m \leq 10 \text{ nbar l}$ wäre somit das Gas auf dem Weg von der Probenkammer durch den Ionenquellenraum immer im molekularen Strömungsbereich und die Näherungsgleichung (32) (Abschnitt 7.) insofern berechtigt. Das Restvolumen V_R der gefüllten Probenkammer setzt sich aber zu einem guten Teil aus dem Volumen dünner Schlitze zwischen Probe, Probenkammerreinsatz und Probenkammerwänden zusammen, so daß tatsächlich mit laminaren Strömungsanteilen gerechnet werden muß. Für den zeitlichen Ablauf der Analyse bleiben dennoch das effektive Restvolumen V_R der Probenkammer und der Durchmesser D_R der Austrittsblende zur Ionenquelle bestimmend, solange der Partialdruck P_G des zu untersuchenden Gases im Rezipienten vernachlässigbar klein ist.

In den Bildern 8 und 9 weicht der $u_j(m_j)$ -Verlauf unterhalb $m_j \cong 0,2 \text{ nbar l}$ (bei $P_{\text{Gesamt}} \cong 3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) merklich vom linearen Zusammenhang zwischen u_j und m_j ab. Die Kurven in Bild 12 für Sauerstoff mit $u_j = 8,21 \cdot 10^{10} \cdot P_{Gj} + 1,09 \cdot 10^{10} \cdot m_j$ (u_j in mm s , P_{Gj} in bar , m_j in bar l) nach Gleichung (40) (Abschnitt 7.) machen deutlich, daß die Abkehr vom linearen Verhalten $u_j = s_{jj} \cdot m_j$ dem Partialdruck P_{Gj} des in den Rezipienten ausgeströmten Blasengases zuzuschreiben ist (Blasengasrückstau über dem konstanten Untergrund des betreffenden Restgaspartialdrucks, der mit den Teilspektren 1 und 2 erfaßt und berücksichtigt wird). Gleichung (40) bildet diesen Tatbestand noch genauer nach, wenn man P_{Gj} nicht als Konstante, sondern, der Wirklichkeit entsprechend, als eine dem Partialdruck P_{Ij} folgende, zeitabhängige Funktion einsetzt. Hohe Pumpleistung und niedriger Restgasdruck sind deshalb nicht nur des verlangten großen Probandurchsatzes und eines guten Signal—Untergrund—Verhältnisses wegen anzustreben, sondern auch, um den linearen Analysenbereich möglichst weit nach kleinen Gasmenge hin ausdehnen zu können; Kreislauf-Kryopumpen scheinen dafür geeignete Mittel zu sein [34].

Den Herren Dr. K. Brandt, Dr. R. Buhl, Dr. A. Clinkemäillie, Ing. (grad.) H. Eppler, A. J. Fowkes, M.A., Dr. W. Huber, Dipl.-Ing. Ch.

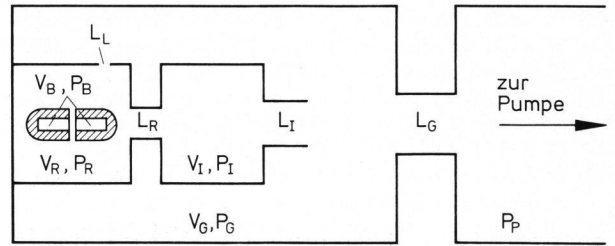


Bild 11. Schema zur Gasströmung zwischen Blasenprobe (B), Probenkammer-Restraum (R), Ionenquellenraum (I), Geräterezipient (G) und UHV-Pumpe (P). V = Volumen, P = Druck, L = Strömungsleitwert. Mit dem Strömungsleitwert L_I sind ungewollte Lecks zwischen Probenkammer und Geräterezipient berücksichtigt.

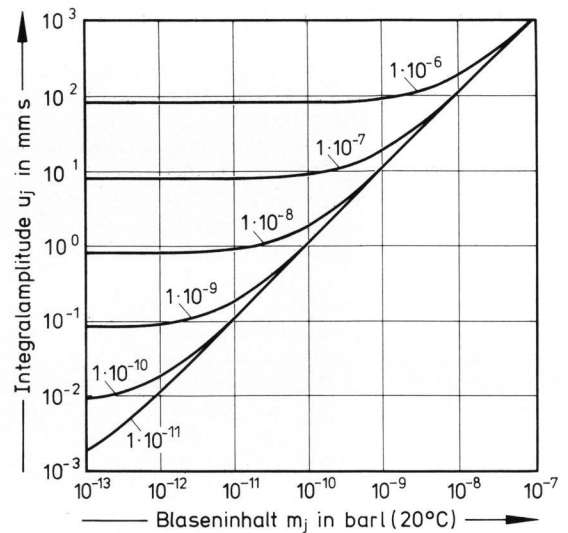


Bild 12. Verlauf der Integralamplitude u_j über der Gasmenge m_j für Sauerstoff nach Gleichung (40) bei sechs unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken P_{Gj} (in mbar) im Geräterezipienten. Integrationszeit jeweils $t_e = 2,0 \text{ s}$.

König, Dr. H.-O. Mulfinger und Dipl.-Phys. J. Seehawer ist für wertvolle Gespräche zu danken, den Herren Dipl.-Ing. L. Roth, G. Obertreis, Ing. (grad.) B. Petzold und Ing. (grad.) A. Zuchriegel und der Werkstattmannschaft für Entwicklung, Konstruktion, Fertigung und Aufbau mechanischer und elektronischer Anlagenteile. Herrn K. Tiks gebührt Dank für die hergestellten Standardproben.

Die Autoren danken dem Leiter des Hauptbereiches Technik, Herrn Dr. F. Altrichter, und dem Leiter des Bereiches Forschung der OSRAM GmbH, Herrn Dr. H. Lange, für die Förderung des Vorhabens.

6. Literatur

- [1] Ryde, J. W. und Huddart, R.: Analysis of bubbles in glass. Proc. phys. Soc. (London) **35** (1923) S. 197–198. [Ref. Glastechn. Ber. **2** (1924) S. 121.]
- [2] Gatterer, A.: Zur quantitativen Spektraluntersuchung von Gasgemischen. Phys. Z. **33** (1932) S. 64–73.
- [3] Enß, J.: Analyse des Gasinhalts von Gasblasen. Sprechsaal **66** (1933) S. 662–666. [Ref. Glastechn. Ber. **11** (1933) S. 424.]
- [4] Todd, B. J.: Mass spectrometer analysis of gases in blisters in glass. J. Soc. Glass Technol. **40** (1956) S. 32T–38T. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 241.]
- [5] Bryan, F. R. und Neerman, J. C.: Gas chromatographic identification of major constituents of bubbles in glass. Anal. Chem. **34** (1962) S. 278–280.
- [6] Schier, K. H. und Bauer, W.: Gaschromatographische Untersuchung des Inhalts von Blasen im Glas. Silikatechn. **14** (1963) S. 119–121. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 337.]
- [7] Rosasco, G. J. und Simmons, J. H.: Investigation of gas content of inclusions in glass by Raman scattering spectroscopy. Amer. ceram. Soc. Bull. **53** (1974) S. 626–630. [Ref. Glastechn. Ber. **50** (1977) 77R1543.]

[8] Neerman, J. C. und Bryan, F. R.: Sampling and analysis of bubbles in glass by mass spectrometry. *Anal. Chem.* **31** (1959) S. 532–535. [Ref. *Glstechn. Ber.* **34** (1961) S. 82.]

[9] Groweg, D. H. und Billian, C. J.: Micro inlet system for mass spectrometer analysis of small gaseous inclusions in glass. In: O. Verf.: *Instrum. Soc. Amer. Conf., Preprint* (1959).

[10] Galanulis, E. und Scholze, H.: Gasanalytische Untersuchungen zum Mechanismus der Blasenbildung in Porzellan glasuren. *Ber. Dt. keram. Ges.* **44** (1967) S. 533–539. [Ref. *Glstechn. Ber.* **41** (1968) S. 385.]

[11] Ware, R. K. und Pirooz, P. P.: Gas adsorption on freshly broken glass surfaces – a source of error in analysis of bubbles in glass. *Glass Technol.* **8** (1967) S. 86–87. [Ref. *Glstechn. Ber.* **43** (1970) S. 294.]

[12] Makino, I.; Murakami, Y. und Yamagishi, R.: Analysis of the gases in bubbles in glasses with the aid of omegatron. *Rep. Res. Lab. Asahi Glass* **19** (1969) S. 85–96.

[13] Fowkes, A. J. und Parton, C.: Sulphur and iodine condensates in bubbles in glass. *Glass Technol.* **10** (1969) S. 147–150. [Ref. *Glstechn. Ber.* **43** (1970) S. 424.]

[14] Fenstermacher, J. E.: Analysis of gases entrapped in glass using a mass spectrometer – ultrahigh vacuum system. *J. Vacuum Sci. Technol.* **8** (1971) S. 380–384.

[15] Simpson, M. C. und Johnson, B. W.: Mass spectrometric investigation of gases in glass. *Vacuum* **21** (1971) S. 95–98.

[16] Fowkes, A. J. und Parkinson, R. T.: The analysis of gaseous inclusions in glass using a quadrupole mass spectrometer. *Glass Technol.* **13** (1972) S. 126–132. [Ref. *Glstechn. Ber.* **47** (1974) 74R0166.]

[17] Mertens, G.; Schoupe-Zubac, F. und Boffe, M.: Recherche de l'origine des bulles par analyse des gaz au spectromètre de masse. In: O. Verf.: *Symposium sur l'élaboration du verre (fusion et affinage)*, Madrid 1973. C. r. Charleroi: Union sci. continentale du Verre 1974. S. 369–389. [Ref. *Glstechn. Ber.* **50** (1977) 77R1545.]

[18] Altomose, V. O. und Bierwiler, T. W.: Analysis of gases in glass blisters. *Amer. ceram. Soc. Bull.* **54** (1975) S. 582–584, 588.

[19] Eagan, R. J. und Jones, G. J.: Bubble formation in glass by reaction with silicon and silicon – germanium alloys. *J. Amer. ceram. Soc.* **58** (1975) S. 300–301.

[20] Stalder, H. A.: Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse in Quarzkristallen. *Naturwiss.* **63** (1976) S. 449–456.

[21] Swarts, E. L. und Grimm, R. E.: Bubble defects in flat glass from large tanks. *Amer. ceram. Soc. Bull.* **55** (1976) S. 705–710.

[22] Mulfinger, H.-O.: *Pers. Mitt.*

[23] Mulfinger, H.-O.: The present state of technology and examples for the application of the analysis of gaseous inclusions in glass in research and production. *Glstechn. T.* **29** (1974) S. 81–89, 95. [Ref. *Glstechn. Ber.* **50** (1977) 77R1539.]

[24] Mulfinger, H.-O. und Krämer, F.: Analyse von Blasen und Gasen im Glas; Methoden der Blasen diagnose. In: Jepsen-Marwedel, H. und Brückner, R. (Hrsg.): *Glstechnische Fabrikationsfehler*. 3. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1979.

[25] Mulfinger, H.-O.: Analyse des Inhaltes von Gasblasen in Glas. *Glstechn. Ber.* **44** (1971) S. 467–473.

[26] Polaschegg, H. D. und Schirk, E.: Eine Schleuse zum Einbringen fester Proben in einen Rezipienten bei Ultrahochvakuum-Bedingungen. *Vakuum-Techn.* **24** (1975) S. 136–138.

[27] Craig, R. D. und Harden, E. H.: The interpretation of mass spectra in vacuum measurement. *Vacuum* **16** (1966) S. 67–73.

[28] Eppler, H.: Bestimmung von CO und N₂. *Hochvakuum-Fachber. Analytik BK 800 006 DD v. 12. 2. 1975 der Balzers AG für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten*, Balzers.

[29] Clinckemäillie, A.: Advances in quadrupole mass spectrometry. *Vuota sci. technol.* **7** (1974) S. 32–35.

[30] Eppler, H.: *Pers. Mitt.*

[31] Lewin, G. S.: *Fundamentals of vacuum science and technology*. New York: McGraw-Hill 1965. S. 84–86.

[32] Seehawer, J.: *Pers. Mitt.*

[33] Huber, W.: *Pers. Mitt.*

[34] Ruhe, J.: *Pers. Mitt.*

[35] Ardenne, M. von: *Tabellen zur angewandten Physik*. Bd. 2. Physik und Technik des Vakuums, Plasmaphysik. 2. Aufl. Berlin: VEB Dt. Verl. Wiss. 1964.

7. Anhang

Die Amplitude

$$a_i(t) = a_{i1}(t) + a_{i2}(t) + \dots + a_{ij}(t) + \dots + a_{in}(t) \quad (4)$$

einer Massenslinie i bei N = N_i (in mu/q) besteht aus den Beiträgen a_{ij} ≥ 0 der n Gasarten j. Entsprechend gilt für die Amplitude a_i nach Integration über die Zeit

$$u_{ij} = u_{i1} + u_{i2} + \dots + u_{ij} + \dots + u_{in} \quad (5)$$

mit

$$u_{ij} = \int_{t=0}^{\infty} a_{ij}(t) \cdot dt \quad (6)$$

Vorausgesetzt werden die linearen Zusammenhänge

$$a_{ij}(t) = c_{ij} \cdot a_{jj}(t), \quad (7)$$

$$a_{jj}(t) = s_{jj} \cdot dm_j(t)/dt \quad (8)$$

Die als konstant angenommenen Matrixelemente c_{ij} und s_{jj} sind dann

$$c_{ij} = \frac{a_{ij}(t)}{a_{jj}(t)} = \frac{\int_{t=0}^{\infty} a_{ij}(t) \cdot dt}{\int_{t=0}^{\infty} a_{jj}(t) \cdot dt} \quad (9)$$

(Maß der relativen Empfindlichkeit der Analysenanlage bei N = N_i gegen Ionen, die mit q ≥ 1 aus der Gasart j entstehen) und

$$s_{jj} = \frac{a_{jj}(t)}{dm_{sj}/dt} = \frac{1}{m_{sj}} \cdot \int_{t=0}^{\infty} a_{jj}(t) \cdot dt, \quad (10)$$

(Maß der spezifischen Empfindlichkeit der Analysenanlage bei N = M_j (in mu) gegen die Gasart j, gemessen an einer Standardprobe (Index s)).

Aus den linear aufgezeichneten Massenspektren lassen sich die u_i näherungsweise planimetrisch oder z. B. aus

$$u_i = \frac{\delta t + \tau_i}{2} \cdot a_i(0) - \frac{\Delta t - (\delta t + \tau_i)}{2} \cdot a_i(1) + \Delta t \cdot \sum_{l=1}^8 a_i(l) \quad (11)$$

numerisch bestimmen, wobei bedeuten:

δt = 0,006 s = const. = Abstand zwischen Brechzeitpunkt t₀ und Anfang t_a des nachfolgenden, z. B. 3. Teilspektrums mit t_a = t₃₀,

τ_i = 0,003 · N_i s = zeitlicher Abstand der Amplitude a_i(1) bei N = N_i vom Zeitpunkt t_a,

Δt = 0,24 s = const. = zeitlicher Abstand von N_i in zwei aufeinanderfolgenden Teilspektren,

l = fortlaufende Nummer der Teilspektren für t ≥ t_a, begonnen mit l = 1 des 3. Teilspektrums und

a_i(0) = auf t = t₀ extrapolierte Amplitude der linearen Darstellung für N = N_i.

Nach Bild 5 ist der zeitliche Verlauf des Beitrages a_{ij} (wenn man den Restgasuntergrund vernachlässigt) in logarithmischer Darstellung

$$b_{ij}(t) = b_{ij}(0) - \beta_j \cdot t \tag{12}$$

und in linearer Darstellung

$$a_{ij}(t) = a_{ij}(0) \cdot \exp(-\alpha_j \cdot t) \tag{13}$$

Die beiden Darstellungsarten sind am Gerät über

$$a_{ij}(t) = k_1 \cdot \exp(k_2 \cdot b_{ij}(t)) \tag{14}$$

und

$$\alpha_j = k_2 \cdot \beta_j \tag{15}$$

(α_j in s^{-1}) miteinander verknüpft, wobei $k_1 = 0,170$ mm und $k_2 = 0,136$ mm $^{-1}$, wenn $a_{ij}(t)$ auf Spur 2 und $b_{ij}(t)$ auf Spur 3, mit den Geräterwerten wie zu Bild 5, in mm gemessen werden.

Nach Bild 6 ist

$$\alpha_j = 10 \cdot M_j^{-0,42} \tag{16}$$

Mit Gleichung (7) erhält man aus Gleichung (13) den Beitrag

$$u_{ij} = \frac{a_{ij}(0)}{\alpha_j} = \frac{c_{ij}}{\alpha_j} \cdot a_{ij}(0) \tag{17}$$

des Gases j zum Integralwert u_i an der Stelle $N = N_i$. Der Integralwert u_i in Gleichung (5) ist, gemäß Gleichung (17), unmittelbar

$$u_i = \frac{a_i(0)}{\alpha} \tag{18}$$

$$P = P(0) \cdot \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-1} \cdot \sin \frac{(2n+1)\pi x}{2X} \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2}{4} \cdot (2n+1)^2 \cdot \frac{L}{V} \cdot t\right) \tag{24}$$

lautet ($V =$ Volumen der halben Kapillare). Nach Integration über die Kapillarlänge x erhält man die Menge

$$m(t) = m(0) \cdot \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2}{4} \cdot (2n+1)^2 \cdot \frac{L}{V} \cdot t\right)\right) \tag{25}$$

des bis zur Zeit t aus der Kapillarahälfte in das Restvolumen V_R der Probenkammer ausgeflossenen Gases mit $m(0) =$ ursprünglicher Gasmenge in der Halbkapillare. Nach Knudsen, wiedergegeben z. B.

$$L_U = L_M + L_V = 3,82 \cdot 10^3 \cdot \frac{D^3}{X} \cdot \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} + 2,45 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{D^4}{\eta X} \cdot P \tag{26}$$

wenn D und X in cm, P in mbar und η (dynamische Zähigkeit) in mbar s gemessen werden. Im viskosen Bereich gilt, gemittelt über den Kapillarquerschnitt, angenähert

$$P(x, t) \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - C_2 \cdot \frac{\partial P}{\partial t} = 0 \tag{27}$$

mit (C_2 in mbar s cm $^{-2}$)

$$C_2 = 32 \cdot \eta / D^2 \tag{28}$$

Wenn die Blausausströmzeit für ein Gas klein ist gegen die Zeit, die dieses Gas auf dem Weg von der Probenkammer zum Ionenquellenraum benötigt und die Kammervolumina in sich homogen mit dem

sofern die Beiträge zur Amplitude a_i ausschließlich von Molekülen mit gleicher Masse, also mit gleichem α stammen. Insbesondere kann man $u_i = u_j$ setzen, wenn die Massenamplitude $a_{ij}(t)$ der einfachionisierten Gasart selbst gemeint ist.

Besteht in den Gleichungen (8) und (10) der lineare Zusammenhang nicht in der genannten Form, aber wenigstens ein Zusammenhang $u_{ij}(t) = s_{jj} \cdot f_j(m_j)$, so erhält Gleichung (1) die Gestalt

$$f(m_{pj}) = K \cdot (CS)^{-1} u \tag{19}$$

und die jeweilige Lösung für die n Partialmengen ist

$$m_{pj} = g_j(f_j(m_{sj})) \tag{20}$$

aus der an Standardproben ermittelten Relation zwischen Gasmenge und integraler Massenamplitude.

Der Druck P an der Stelle x zur Zeit t in einer einseitig geschlossenen, bei $t = 0$ plötzlich geöffneten Kapillare, wie in Bild 10, gehorcht im molekularen Strömungsbereich der Diffusionsgleichung

$$C_1 \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - \frac{\partial P}{\partial t} = 0 \tag{21}$$

wobei

$$C_1 = \frac{L \cdot X^2}{V} = \frac{4 \cdot L \cdot X}{\pi D^2} \tag{22}$$

und der Leitwert im molekularen Bereich (in cm 3 s $^{-1}$)

$$L = 3,82 \cdot 10^3 \cdot \frac{D^3}{X} \cdot \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \tag{23}$$

sind, mit D und X in cm und T in K, und deren Lösung für die in Bild 10 gegebenen Randbedingungen

bei v. Ardenne [35], setzt sich der Leitwert einer kreiszylindrischen Kapillare im Übergangsbereich (L_{ij} in cm 3 s $^{-1}$) aus den Leitwerten des molekularen und des viskosen Bereiches zusammen und ist

zu untersuchenden Gas gefüllt sind, so gelten für die Partialdrücke der Gase im Restvolumen der Probenkammer, im Ionenquellenraum und im Rezipienten des Gerätes angenähert die drei inhomogenen Differentialgleichungen:

$$-V_R \dot{P}_R = L_R(P_R - P_I) - L_L(P_G - P_R) \tag{29}$$

$$-V_I \dot{P}_I = L_I(P_I - P_G) - L_R(P_R - P_I) \tag{30}$$

$$-V_G \dot{P}_G = L_G(P_G - P_P) - L_I(P_I - P_G) + L_L(P_G - P_R) \tag{31}$$

Oberflächendesorption und -adsorption sind dabei vernachlässigt. Mit $P_R(0) = (V_B/V_R) \cdot P_B(0) = m(0)/V_R$ und $P_I(0) = 0$ zur Zeit $t = 0$ erhält man, für $L_L = 0$ und $P_G = P_P = \text{const.}$, die Lösung

$$P_I(t) = \frac{L_I}{L_I + L_R} \cdot P_G \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{L_R + L_I}{V_I} \cdot t\right) \right\} + \frac{L_R \cdot V_R}{L_I \cdot V_R - L_R \cdot V_I} \cdot \frac{m(0)}{V_R} \left\{ \exp\left(-L_R \cdot \frac{V_R + V_I}{V_R \cdot V_I} \cdot t\right) - \exp\left(-\frac{L_R + L_I}{V_I} \cdot t\right) \right\}. \quad (32)$$

Sofern $P_G = 0$, außerdem $L_I/V_I \gg L_R/V_R$ und $V_I \gg V_R$ ist, folgt, wie bei Altomose und Bierwiler [18],

$$P_I(t) = \frac{L_R}{L_I} \cdot \frac{V_B}{V_R} \cdot P_B(0) \cdot \exp\left(-\frac{L_R}{V_R} \cdot t\right). \quad (33)$$

In den Gleichungen (29) bis (33) bedeuten:

P = Partialdruck des zu untersuchenden Gases,
V = Volumen
L = Strömungsleitwert,
Index B = zu untersuchende Blase,
Index R = Probenkammer (Restvolumen),
Index I = Ionenquellenraum des Massenspektrometers,
Index G = Rezipient des Gerätes,
Index P = Pumpenraum,
Index L = Leck zwischen Probenkammer und Rezipient,
m(0) = Inhalt der Gasblase zur Zeit $t = t_0 = 0$.

Der Einfachheit halber ist der Index j, als Hinweis auf die zu untersuchende Gasart, weggelassen, wenn die Eindeutigkeit nicht gestört wird, und an Stelle von $m_j(0)$ nur m_j und von $P_j(0)$ nur P_0 geschrieben.

Aus den Gleichungen (32) und (33) folgt, daß die Massenamplitude a_{ij} bei linearer Abhängigkeit

$$a_{ij} = h_{ij} \cdot P_{Ij} \quad (34)$$

vom Druck P_{Ij} im Ionenquellenraum mit der Zeitkonstanten

$$\alpha_j = L_{Rj} \cdot \frac{V_R + V_I}{V_R \cdot V_I} \approx \frac{L_{Rj}}{V_R} \quad (35)$$

exponentiell abfällt. Die Proportionalitätskonstante h_{ij} des Gases j in Gleichung (34) ist mit s_{ij} aus Gleichung (10) über

$$u_j = h_{ij} \cdot m_j / L_{Ij} = s_{ij} \cdot m_j \quad (36)$$

verknüpft. Im Bereich der molekularen Strömung ist der Leitwert (L_{Rj} in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) einer dünnen, kreisförmig begrenzten Lochblende des Durchmessers D_R (in cm)

$$L_{Rj} = 2,85 \cdot 10^3 \cdot D_R^3 \left(\frac{T}{M_j}\right)^{1/2}, \quad (37)$$

damit und mit Gleichung (35) die Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls (α_j und C_3 in s^{-1})

$$\alpha_j = C_3 \cdot M_j^{-0,50}, \quad (38)$$

wobei

$$C_3 = 2,85 \cdot 10^3 \cdot D_R^3 \cdot (T)^{1/2} / V_R \quad (39)$$

bedeutet. Mit den Gleichungen (2), (32), (34) und (36) erhält man

$$\begin{aligned} u_j &= s_{ij} \cdot L_{Ij} \cdot \int_{\tau=0}^{\tau_e} P_{Ij} \cdot d\tau \\ &= s_{ij} \cdot L_{Ij} \cdot \tau_e \cdot P_{Gj} + s_{ij} \cdot m_j \cdot \{1 - \exp(-\alpha_j \cdot \tau_e)\} \end{aligned} \quad (40)$$

mit $\tau_e = 2 \text{ s}$ = tatsächlicher oberer Grenze der Integrationszeit.

79R0232