

## A11: Das Quadrupol-Massenfilter

### 1. Übersicht zum Thema und Zusammenfassung der Ziele

Massenspektrometer sind Messinstrumente, die die qualitative und quantitative Analyse von Gasgemischen erlauben. Alle Massenspektrometer bestehen aus einer Ionenquelle, einem Massenfilter und einem Ionennachweis. Quadrupol-Massenfilter gehören zur Gruppe der dynamischen Massenfilter und zeichnen sich durch einen kompakten Aufbau aus.

Der Versuch soll am Beispiel des Quadrupol-Massenfilters mit Methoden und Begriffen der Massenspektroskopie vertraut machen. Außerdem sollen einige Grundbegriffe und Techniken der Vakuumphysik kennengelernt werden, denn die Voraussetzung zum Betrieb des Massenfilters ist die Erzeugung eines Druckes unterhalb von  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar =  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa.

### 2. Theoretische Grundlagen

Ausgehend vom allgemeinen **Quadrupolpotential**\* erhält man unter Zuhilfenahme der Laplaceschen Differentialgleichung die **Bewegungsgleichungen, die die Bewegung der Ionen im Massenfilter beschreiben**\* [1-4]. Durch die Einführung der dimensionslosen Parameter  $a$  und  $q$  lassen sich diese Bewegungsgleichungen in die Normalform der **Mathieuschen Differentialgleichung**\* überführen. Es gibt Lösungen, für die der Abstand der Ionen von der Achse des Stabsystems für beliebig lange Zeiten ( $t \rightarrow \infty$ ) kleiner ist als  $r_0$ , wobei  $r_0$  der Abstand der Stäbe von der Achse bedeutet. Die Ionen bewegen sich auf **stabilen Bahnen**\* und können das Massenfilter passieren. Im Gegensatz dazu wächst bei den **instabilen Bahnen**\* der Abstand der Ionen von der Achse des Stabsystems exponentiell an, so dass die Ionen auf die Stäbe treffen und nicht durch das Filter gelangen. Der Lösungstyp wird eindeutig aus dem charakteristischen Exponenten bestimmt. Die graphische Darstellung des Bereiches der stabilen Bahnen in der  $a$ - $q$ -Ebene ergibt das Stabilitätsdiagramm, mit dessen Hilfe die Funktionsweise des Quadrupolmassenfilters deutlich wird. Das **Stabilitätsdiagramm**\* zeigt, dass das Stabsystem sich als Massenspektrometer, dessen **Auflösung**\*  $m/\Delta m$  sich einstellen lässt, verwendet werden kann.

Neben der Masse der detektierten Ionen liefert das **Ionisationspotential**\* der entsprechenden Atome oder Moleküle wertvolle Hinweise bei der Identifikation der Signale im Massenspektrum. Die Variation der Ionisationspotentiale im Periodensystem zeigt, dass die Ionisationsenergien empfindlich von der elektronischen Struktur der untersuchten Atome und Moleküle abhängen [5].

### 3. Versuchsaufbau

Die Vakuumapparatur besteht aus einer zweistufigen **Drehschieberpumpe**, der **Diffusionspumpe**, dem Rezipienten mit dem Stabsystem, dem Vorratsgefäß für das Testgas und den entsprechenden Ventilen (siehe Abbildung 1, [6]). Die Bedienung des Steuergerätes für das Quadrupol-Massenfilter ist in der entsprechenden Gebrauchsanleitung beschrieben [7].

---

\* Die in den folgenden Abschnitten mit \* gekennzeichneten Themenkreise müssen zu Versuchsbeginn beherrscht werden, die **fett** gedruckten sollten Sie bei der Nachbesprechung diskutieren können.

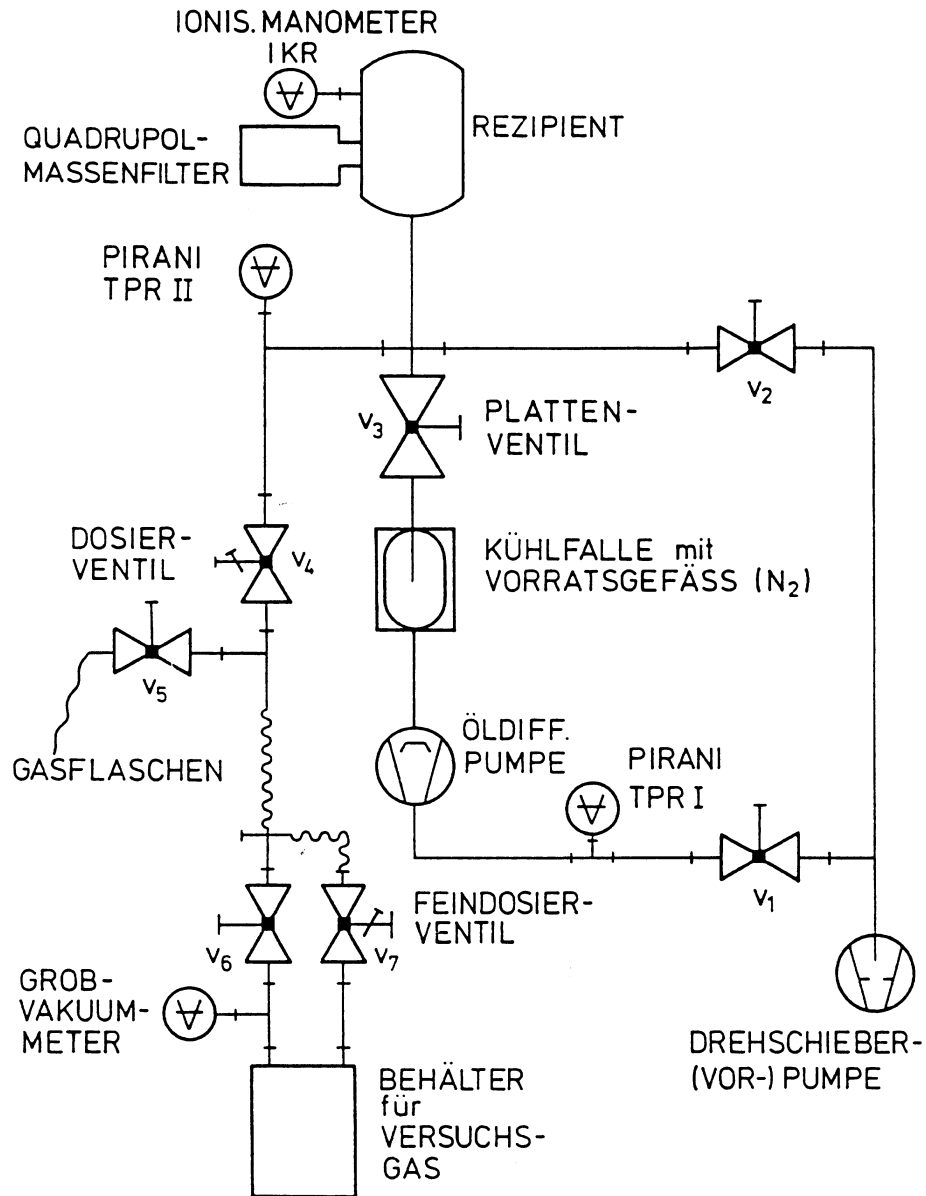


Abb. 1

#### 4. Technik der verwendeten Geräte

Für den Versuch wird ein kommerzielles **Quadrupol-Massenspektrometer** (QMG 111) der Firma Balzers benutzt. Das Steuergerät wurde modifiziert, so dass einige Potentiale in der Ionenquelle mit Hilfe von Spannungsteilern unabhängig verändert werden können. Eine schematische Übersicht über die verwendeten Geräte zeigt Abbildung 2. Am Spannungsteiler können die Kathodenspannung  $U_{KA}$ , das Potential des Formationsraumes  $U_{FR}$  und das Feldachsenpotential  $U_{FA}$  eingestellt werden. Außerdem verfügt das Gerät über einen Ausgang, an dem die oben angegebenen Spannungen liegen.

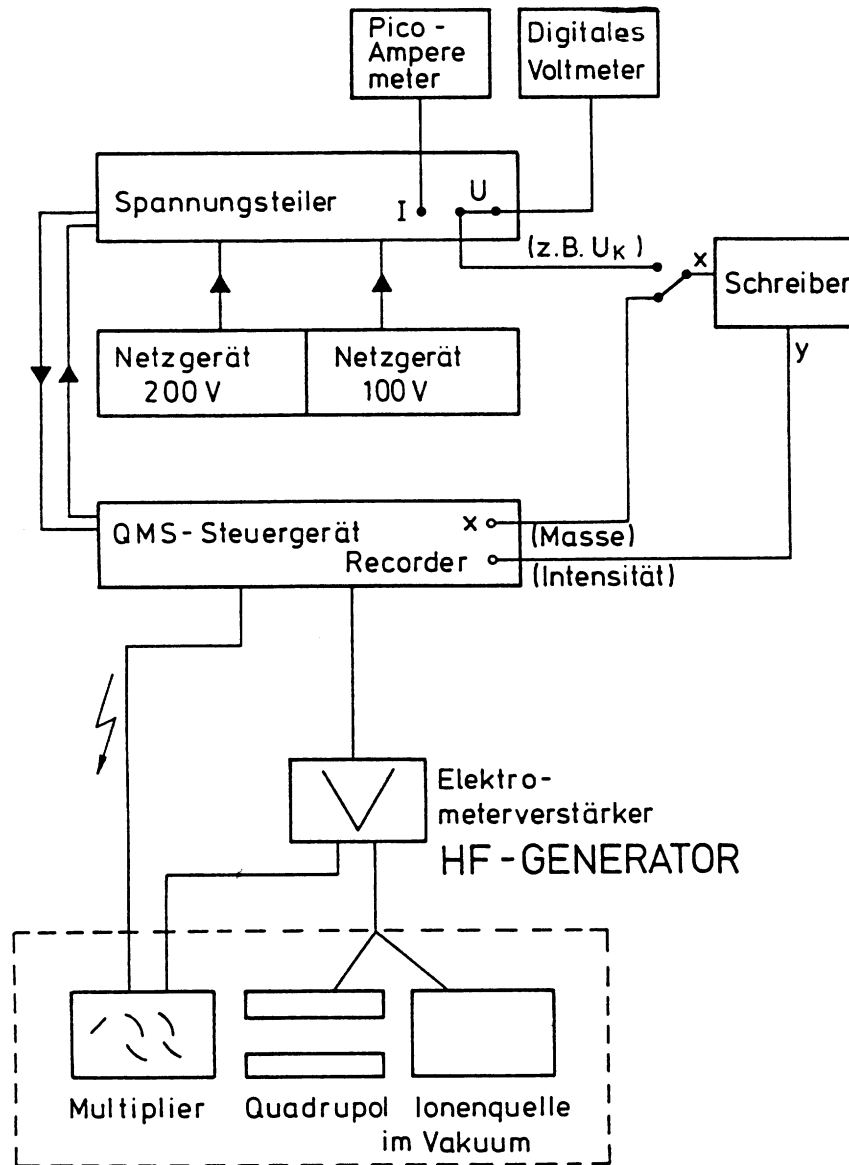


Abb. 2

Die **Ionenquelle** besteht aus einer direkt geheizten Kathode (KA), die Elektronen emittiert. Eine Wehnelt-Elektrode (W) dient zur Fokussierung des Elektronenstrahls in den Formationsraum. Im Formationsraum (FR) werden die dort befindlichen Gasmoleküle durch Elektronenstoß ionisiert. Die Ionen werden dann auf die Eintrittsblende (EB) des Quadrupolfilters hin beschleunigt und nach Eintritt ins Stabsystem wieder auf Feldachsenpotential (FA) abgebremst. Ein Schema der Ionenquelle zeigt die Abbildung 3 zusammen mit dem Potentialverlauf an den Elektroden.

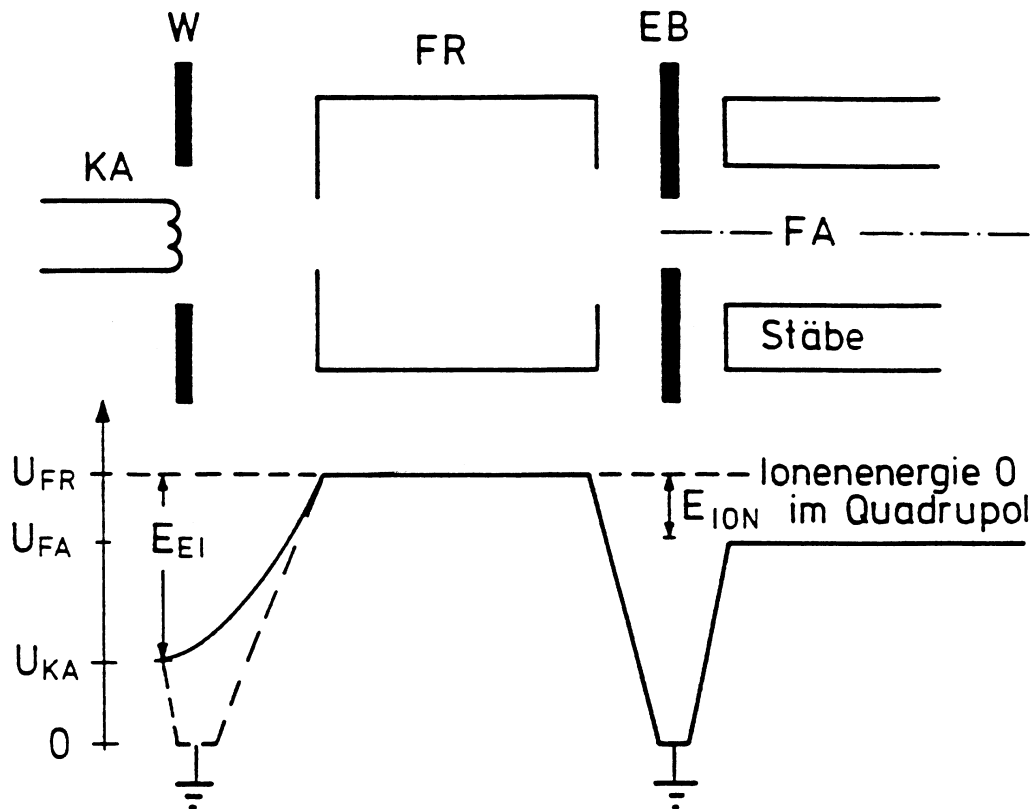


Abb. 3

## 5. Aufgaben

- 1) Zunächst muss das für die Versuchsdurchführung notwendige Vakuum in der Apparatur erzeugt werden. Machen Sie sich anhand von Abb. 1 den Aufbau der Pumpanordnung klar. Bevor der Rezipient mit der Diffusionspumpe gepumpt werden kann, muss er mit der Vorpumpe auf einen Druck von etwa  $10^{-2}$  mbar evakuiert werden. Um die Verschmutzung des Quadrupolfilters durch Pumpenöl zu vermeiden, pumpe man so kurz wie möglich (Ventil  $V_2$  geöffnet). Nach einer Aufwärmzeit der Diffusionspumpe von etwa 15 Minuten und dem Füllen der Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff kann das Plattenventil  $V_3$  (0 = zu, 3 = offen) geöffnet werden. Beim Ventil  $V_7$ , das zum Einlass des Testgases dient, handelt es sich um ein Absperr- und Feindosierventil. Bei der Bedienung dieses Ventils bitte stets die Druckanzeige beachten.

Während des Einfüllens von  $LN_2$  in die Kühlfalle unbedingt Schutzbrille und Handschuhe tragen!

- 2) Messen und interpretieren Sie das Restgasspektrum im Rezipienten nach dem Anpumpen. Das Massenspektrometer darf erst bei einem Druck  $p < 2 \cdot 10^{-5}$  mbar =  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa eingeschaltet werden. Dabei soll der Emissionsschalter auf "off" stehen. Erst nach dem Einschalten des QMG 111-Steuergeräts sind die beiden zusätzlichen Netzgeräte einzuschalten (siehe Abbildung 2), da nur dann der automatische Abschaltenschutz wirkt. Beim Abschalten der Geräte sind zuerst die Zusatznetzgeräte und dann das QMG 111-Steuergerät auszuschalten. Für die Messung sollen die Standardbedingungen des Massenspektrometers eingestellt werden ( $U_{FR} = 113$  V,  $U_{KA} = 50$  V,  $U_{FA} = 106$  V). Die Auflösung sollte bei dieser Messung kalibriert sein (Res = cal). Die

Massenspektren werden mit Hilfe eines x-y-Schreibers aufgenommen (kleinste Geschwindigkeit). Vergessen Sie nicht, eine Skalierung der x-Achse (Massenskala) vorzunehmen. Bereiche kleiner Intensität sollen mit erhöhter Verstärkung gemessen werden.

- 3) Stellen Sie anhand des Massenspektrums die Zusammensetzung des Testgases fest. Dieses wird über das Dosierventil  $V_7$  eingelassen, wenn der Restgasdruck kleiner als  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar =  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa ist. Wichtig: Sowohl der Emissionsstrom als auch der Sekundärelektronenvervielfacher müssen beim Einlassen des Gases abgeschaltet sein. Beachten Sie, dass das Restgas bei dieser Messung einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag liefert.
- 4) Vergleichen Sie die Signalamplituden der  $Kr^+$ -Isotope mit der Häufigkeit im natürlichen Gemisch.
- 5) Untersuchen Sie das Auflösungsvermögen des Spektrometers.
  - a. Leiten Sie anhand des Stabilitätsdiagramms und des Zusammenhangs zwischen  $m$  und  $q$  die Beziehung  $m/\Delta m \approx \text{const.}$  ab.
  - b. Nehmen Sie bei verschiedenen Einstellungen  $Res = \text{var}$  Massenspektren auf (Testgas) und tragen Sie  $\Delta m$  über  $m$  auf. Ist bei dem im Praktikum verwendeten Gerät  $\Delta m$  proportional zu  $m$ ? Welche Abweichungen treten auf und wie kann man sie erklären? Wie ändern sich die relativen Intensitäten der Signale?
  - c. Untersuchen Sie die Auflösung  $m/\Delta m$  als Funktion der Ionenenergie im Stabsystem. Stellen Sie für zwei verschiedene Massen die Halbwertsbreite  $\Delta m$  über der Anzahl der Oszillationen der Ionen im Filter graphisch dar! Länge des Stabsystems  $\ell = 0.1$  m, Hochfrequenz  $\nu = 2.5$  MHz.
- 6) Bestimmen Sie die Ionisationspotentiale von mindestens einem Edelgas. Benutzen Sie das erste Ionisationspotential des Heliums als Referenz.

Für dieses Experiment soll der Emissionsstrom auf den minimalen Wert eingestellt werden. Bei fester Einstellung des Massenfilters auf eine Masse kann der Strom der erzeugten Ionen als Funktion der Kathodenspannung  $U_{KA}$  gemessen werden. Die für die x-Ablenkung des Schreibers erforderliche Spannung  $U_{KA}$  kann an dem Spannungsteiler (Abbildung 2) abgegriffen werden. Der bei der Bestimmung der Ionisationspotentiale gemessene Ionenstrom ist eine Faltung des Wirkungsquerschnittes für die Elektronenstoßionisation und der Energieverteilung der Elektronen. Des weiteren beeinflussen die thermische Energieverteilung der vom Glühdraht emittierten Elektronen, Kontaktpotentiale und ein inhomogenes elektrisches Feld zwischen Anode und Kathode den beobachteten Ionenstrom. Die einfachste Methode, um aus den Messungen korrigierte Werte für das Ionisationspotential zu erhalten, ist daher der Vergleich der Messkurve mit der eines Atoms mit bekanntem Ionisationspotential. Eine Möglichkeit zur Extrapolation auf verschwindenden Ionenstrom ist die Warren-Methode. Abbildung 4a) zeigt die Abhängigkeit des Ionenstroms von der Elektronenenergie für zwei verschiedene Gase. Im linearen Bereich lassen sich die Kurven darstellen durch:

$$I = C(E_{EL} - E_{ION})$$

Die Steigungen  $C$  unterscheiden sich um einen Faktor, der charakteristisch für den Unterschied im absoluten Wirkungsquerschnitt für Stoßionisation ist. Zur Kompensation dieses Unterschiedes werden alle Werte der Kurve des unbekanntes Atoms mit diesem Faktor multipliziert, so dass die linear ansteigenden Teile der Kurven parallel sind [Abbildung 4b)]. In Abbildung 4c) ist der untere Teil der beiden in Abbildung 4b) gezeigten

Kurven vergrößert dargestellt. Dieser Graphik lässt sich die Spannungsdifferenz  $\Delta V$ , die der Energiedifferenz der Elektronen entspricht, entnehmen und als Funktion des Ionenstroms auftragen [Abbildung 4d)]. Die Extrapolation auf den Strom  $I = 0$  A liefert die Differenz der Ionisationspotentiale.

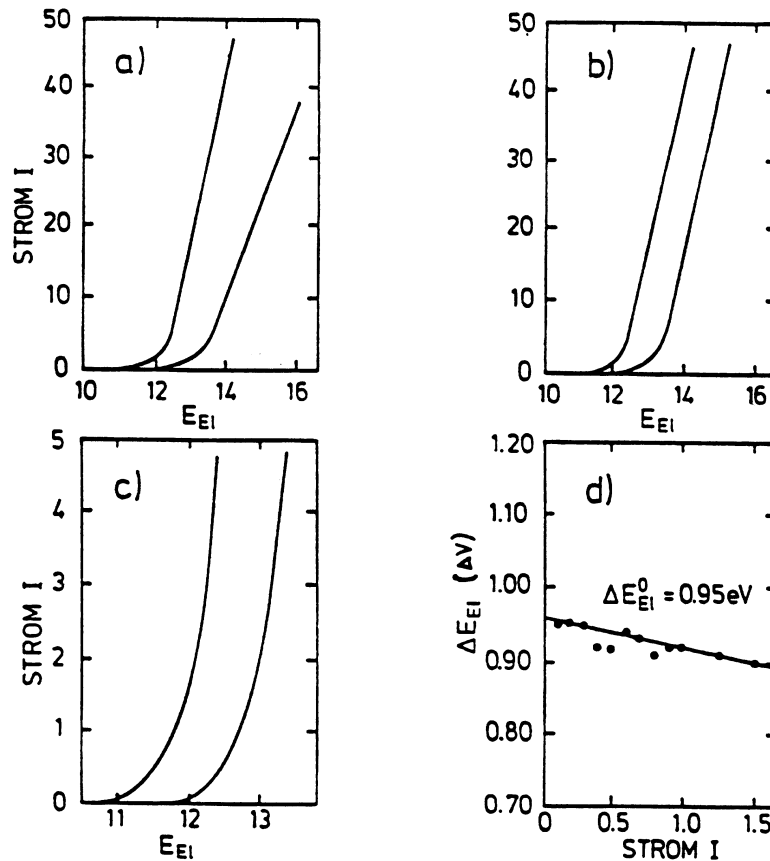


Abb. 4

## 6. Literatur

- [1] W. Paul, Noble Lecture, 1989, <http://www.nobel.se>.
- [2] W. PAUL, H.P. REINHARD und U. von ZAHN, Zeitschrift für Physik, Band 152, 143 (1958), insbesondere Seiten 143-148.
- [3] W. DEMTRÖDER, Experimentalphysik 3, Springer 1996, Seiten 38-56.
- [4] E.W. BLAUTH, Dynamische Massenspektrometer, Vieweg-Verlag 1965, Seiten 123-130.
- [5] W. DEMTRÖDER, Experimentalphysik 3, Springer 1996, Seiten 174-180.
- [6] BERGMAN-SCHÄFER, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band I, 9. Auflage 1975, Seite 434, Seiten 437-441.
- [7] Bedienungsanleitung des Quadrupol-Massenspektrometers QMG 111.