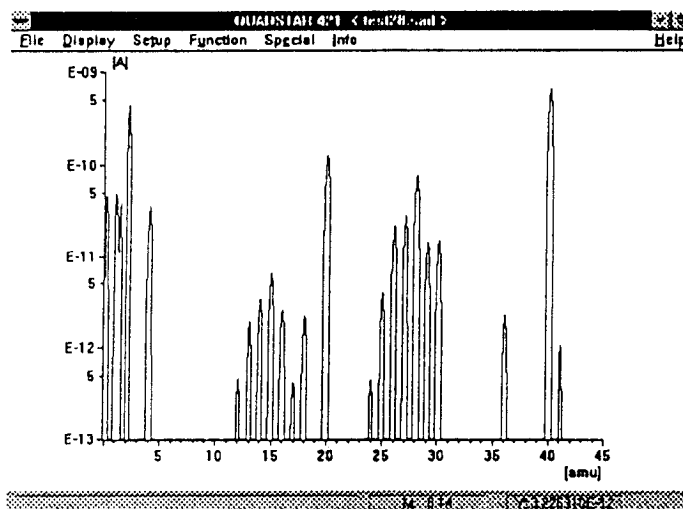


MA

MASSPEKTROMETRI



MÅLSÄTTNING.

Laborationen vill visa hur man kan analysera gasblandningar med hjälp av en masspektrometer.

FÖRBEREDELSE.

Läs noga igenom handledningen så att Du förstår hur gasanalysen kan formaliseras med en matrisekvation. Tänk igenom vad som menas med krackningsmönster och känslighetsfaktor.

Namn.....

Kurs.....

Utförd den.....

Handledare.....

Godkänd den..... av.....

Inledning

Under laborationen kommer vi att arbeta med en vakuumpkammare med tillhörande masspektrometer. Denna är ett väldigt känsligt instrument och under laborationen håller vi maximalt 10^{-5} mbar i vakuumpkammaren.

För att kunna utföra en kvalitativ analys av gassammansättningar måste man noggrant kalibrera utrustningen. Masspektrometers utslag beror av flera faktorer; dels olika molekylers jonisationssannolikhet, dels systemet som sådant. Därför tilldelas varje molekylslag en unik känslighetsfaktor.

Laborationsuppställning

Mätsystemet består av en kvadrupolmasspektrometer (QMA 125) med tillhörande styrenhet, vakuumsystem med manöver- och kontrollenhet samt ett gasinsläppsystem för gasanalys.

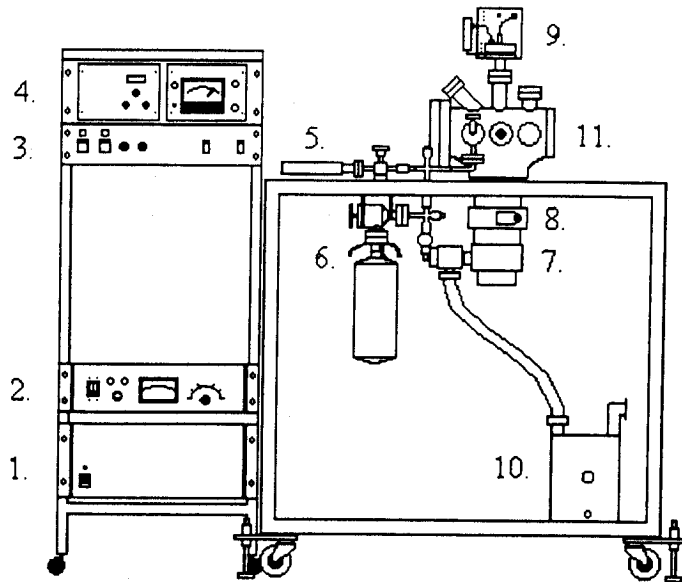
Vakuumsystemet pumpas med en turbomolekularpump vars pumphastighet är 100 l/s. Turbopumpen får sin pumpverkan av att ett antal snabbt roterande skovelhjul stöter till molekylerna så att de transporteras bort från pumpens sug sida. Trycket vid utblåssidan måste hållas lågt ($< 10^{-2}$ mbar) för att pumpverkan skall bestå. En tvåstegs rotor pump har därför anslutits till turbopumpens utblåssida. Rotorpumpen komprimerar gasen och blåser ut den i omgivningen, som håller atmosfärstryck. Trycket i systemet mäts med en jonisationsvakuummeter. I denna typ av tryckmätare joniseras gasen med elektroner och den resulterande jonströmmen mäts. Vakuumsystemets basstryck är i 10^{-8} mbar området. Vakuumsystemet kan isoleras från turbopumpen med en s. k. gate-ventil. Vid mätningarna hålls ventilen öppen.

För att analysera gaser med ett tryck av ca 1 atm, måste mätsystemet ha en gasinsläppsventil med en kontrollerbar inläckningshastighet, som är så liten att trycket i vakuumpkammaren ej överstiger ca 10^{-5} mbar. Då pumphastigheten är 100 l/s innebär detta en läckhastighet $(100 \text{ l/s} \cdot 10^{-5} \text{ mbar}) = 10^{-3} \text{ mbar} \cdot \text{l/s}$ dvs $0.76 \text{ mm}^3/\text{s}$ vid trycket 1 atm.

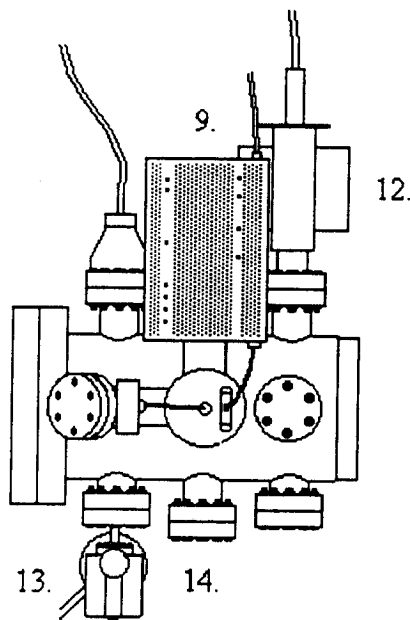
Skulle ett betydligt mindre gasflöde användas erhålls osäkra mätresultat beroende på att gas som leds in i ett vakuumsystem slår ut gas (mest H_2O) från väggarna, vilket ger en annan sammansättning av gasen i masspektrometers jonkälla än i provgasen. Denna bakgrund av oönskade gaser beror bl. a. av tidigare gasinsläpp och gassammansättningen av provgasen. En mätning av bakgrundsgasen i systemet är innan provgasen släpps in är ej tillräcklig.

Dessutom kan pumpens pumphastighet vara olika för olika gaser. Också detta ger en annan gassammansättning i kammaren än i provgasen. Denna felkälla är dock lättare att klara av genom att kalibrera pumphastigheten med kända gasblandningar, då pumphastigheten är stabil i tiden.

Lab.uppställning

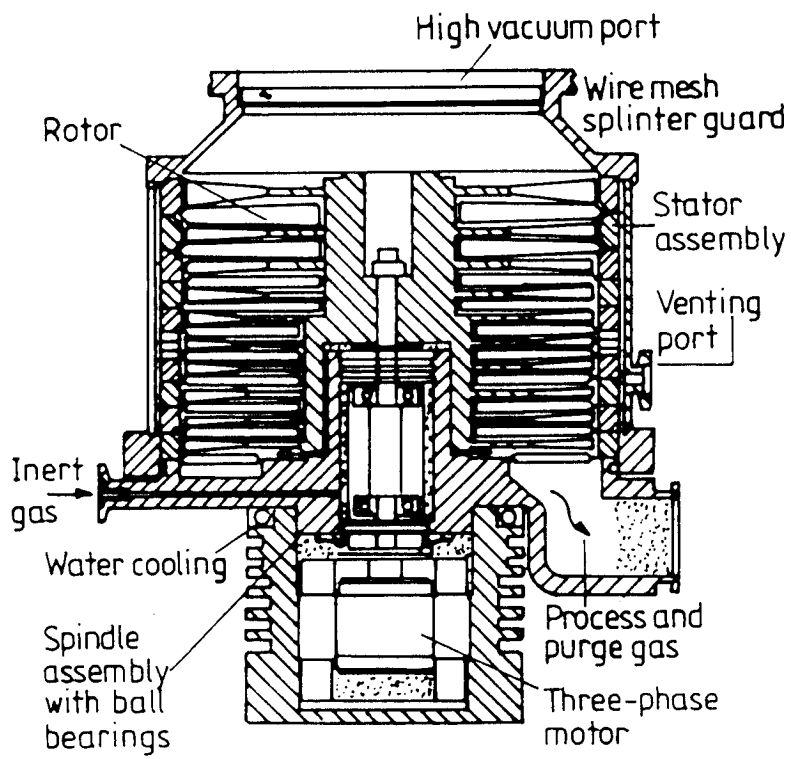


Lab.uppställning från sidan

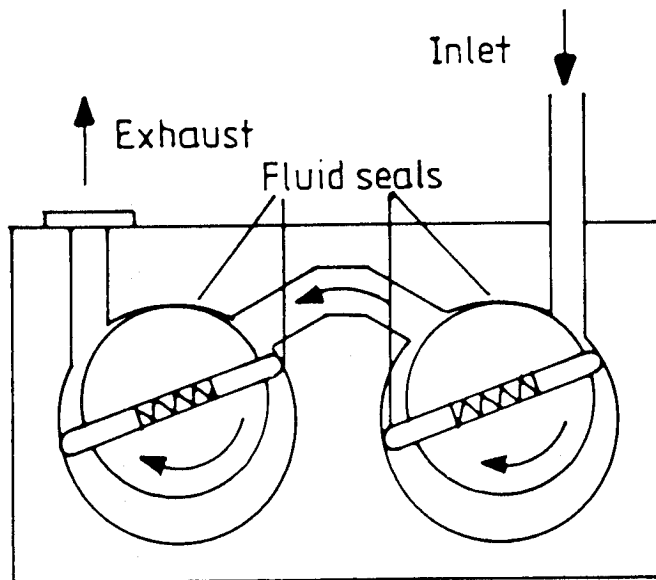


Kammare uppifrån

- | | |
|---|-------------------------|
| 1. Reglage för masspektrometer (ON/OFF) | 8. Gateventil (manuell) |
| 2. Reglage för jonpump | 9. Masspektrometer |
| 3. Strömförsörjning | 10. Förvakuumump |
| 4. Reglage för turbopump (vänster)
Tryckmätare (höger) | 11. Kammare |
| 5. Gasvolymmer (3 st) | 12. Jonpump |
| 6. Sorptionspump | 13. Läckventil |
| 7. Turbopump | 14. Fönster |



Turbo molekularpump



Tvåstegs rotorpump

Masspektrometern

Jonkälla:

Gasmolekylerna joniseras i jonkällan genom beskjutning med elektroner ($E=50-150\text{eV}$). På så vis erhålls en ström av positiva joner vars storlek för varje gas ges enligt:

$$i_{\text{jon}} = i_e l_m s p$$

Här är i_{jon} jonströmmen [A]

i_e elektronströmmen [A]

l_m fri medelväglängd [cm]

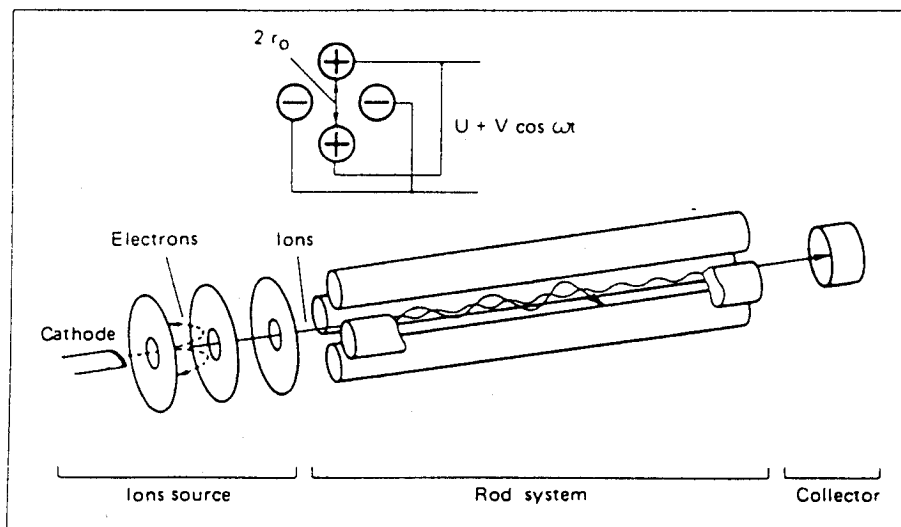
s jonisationssannolikhet [$\text{cm}^{-1}\text{mbar}^{-1}$]

p partialtryck [mbar].

$i_e l_m s$ kallas känslighetsfaktor [A/mbar] och är unik för varje molekyllag. Denna storhet återkommer vi till eftersom den ger upphov till en del huvudbry då mätningen ska analyseras. Jonströmmen accelereras och fokuseras mot en jonseparator.

Jonseparator:

Vi använder oss av en kvadrupolmasspektrometer (QMA 125) som jonseparator. Denna består av fyra stavar över vilka man lägger en likspänning U , överlagrad av en högfrekvent växelspanning $V \cos \omega t$ enligt figuren.



När jonerna sänds in mellan stavarna börjar de oscillera på grund av det oscillerande elektriska fältet. Jonernas rörelse följer den så kallade Mathieu-differentialekvationen vars lösningar kan klassificeras i två grupper. Den ena gruppen kännetecknas av lösningar vars amplitud inte ökar och de kallas därför stabila. Den andra gruppens lösningar kännetecknas av instabila amplitudökningar.

Detta innebär att endast de molekyler som uppfyller de stabila villkoren kan passera stavarna, alla andra molekyler kommer att slinka ut så fort deras amplitud blivit för stor. Genom att variera växelspanningens amplitud V varieras det förhållande m/q_{jon} som har en stabil lösning. För QMA 125 gäller:

$$V = 14,4 q_e v^2 r_0^2 m / q_{\text{jon}}$$

Här är V växelspanningens amplitud [V]

q_e elektronladdningen [C]

$v = \omega/2\pi$ växelspanningens frekvens [MHz]

r_0 stavavståndet [cm]

m jonens masstal [amu]

q_{jon} jonens laddning [C]

Då jonerna passerat jonseparatorn detekteras de av en jondetektor.

Jondetektor:

Den enklaste metoden, som är den som används här, kallas Faradaykollektor och fungerar så att jonerna träffar en kollektor till vilken de överför sin laddning vilket resulterar i en elektrisk ström som omformas till en utspänning proportionell mot strömmen. Förutsatt att V hålls konstant några sekunder kan Faradaykollektorn registrera strömmar ner till cirka 10^{-16} A. Vanligen används en tidsskala på ner till 30 ms vilket motsvarar en känslighet på cirka 10^{-14} A.

Datorn

Hela processen kontrolleras av en PC som med hjälp av programpaketet Quadstar låter V svepa över önskat massområde och registrerar utsignalerna och visar masspektret grafiskt med mera.

Quadstar:

Quadstar är ett programpaket som styr kontrollenheten till masspektrometern och dessutom tar emot och behandlar mätdata från masspektrometern. I Quadstar ingår program som genomför olika typer av mätningar. Exempelvis kan olika molekylmassor mätas som funktion av tiden och masspektrum för önskat massområde tas upp. Mätningarna kan sparas och åskådliggöras grafiskt. Själva handhavandet beskrivs närmare i bilaga 1.

Egna program:

Quadstar registrerar alltså intensiteten för varje m/q_{jon} inom det önskade intervallet och det är väl bra, men vad man egentligen vill veta är vilka gaser som finns i kammaren och i vilka proportioner. Att detta är ett problem kan följande exempel belysa: För masstal 16 har vi en topp som kan härröra från metan, ammoniak, dubbeljoniserat svavel eller fria syremolekyler som kan komma från separerad syrgas, koloxid eller vatten etc. På samma sätt kan andra toppar bero på flera inblandade gaser.

Låt oss studera en gasblandning med n olika molekylslag, vars partialtryck är p_1, p_2, \dots, p_n . Masspektrum visar linjer vid massorna m_1, m_2, \dots, m_m och motsvarande intensiteter $I(m_1), I(m_2), \dots, I(m_m)$ mäts. Varje molekylslag kan bidra till intensiteten hos flera olika linjer i masspektrum. Allmänt kan vi skriva

$$I(m_i) = I(m_i, 1) + I(m_i, 2) + \dots + I(m_i, n) \quad i = 1, 2, \dots, m.$$

där $I(m_i, k)$ är bidraget till intensiteten hos masspektrumlinjen m_i från molekylslag k .

Intensiteten hos en masspektrumlinje från molekylslag k brukar mätas relativt intensiteten för den s. k. huvudmasstoppen, $I(m_h, k)$, för molekylslag k . Om denna intensitet kallas I_{hk} så blir

$$I(m_i) = I(m_i, 1) \cdot \frac{I_{h1} \cdot p_1}{I_{h1} \cdot p_1} + \dots + I(m_i, n) \cdot \frac{I_{hn} \cdot p_n}{I_{hn} \cdot p_n}$$

Definiera nu

$$a_{ik} = I(m_i, k) / I_{hk}$$

$$e_k = I_{hk} / p_k$$

då blir

$$I(m_i) = a_{i1} \cdot e_1 \cdot p_1 + \dots + a_{in} \cdot e_n \cdot p_n$$

eller i matrisform

$$\begin{pmatrix} I(m_1) \\ I(m_2) \\ \vdots \\ I(m_m) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & & & \\ \vdots & & & \\ a_{m1} & & & a_{mn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} e_1 \cdot p_1 \\ \vdots \\ e_n \cdot p_n \end{pmatrix}$$

eller i vektorform

$$\mathbf{i} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_s$$

där $p_{sk} = e_k \cdot p_k$ är det skenbara partialtrycket för molekylslag k .

a_{ik} ($i = 1, \dots, m$) definierar det s. k. krackningsmönstret för molekylslag k .

e_k är känslighetsfaktorn för molekylslag k .

\mathbf{A} är i allmänhet ej kvadratisk.

Med minsta kvadratmetoden erhålls lösningen:

$$\mathbf{p}_S = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{i}$$

De beräknade partialtrycken måste nu divideras med respektive gas känslighetsfaktor för att erhålla de sanna trycken. Ofta anger man den procentuella sammansättningen, C_k ,

$$C_k = p_k / \sum p_i$$

Bestämning av känslighetsfaktorer

Börja med att ta upp ett masspektrum av en känd gasblandning. Starta först Quadstar enligt instruktion i bilaga 1 och läck därefter in gasblandningen i vakuumkammaren. Tips: Sätt på emissionsströmmen och ställ in önskade parametrar via Quadstar innan gasblandningen läcks in. Utför sedan mätningarna enligt instruktionen.

Försök först att reda ut kvalitativt vad gasblandningarna innehåller. För att kunna göra en noggrannare analys måste känslighetsfaktorerna (K_x som motsvarar $i_{e,m,s}$ enligt tidigare) bestämmas.

$$K_x = S_x / C_x$$

Här är: S_x signalamplituden för huvudmasstoppen av gas x i gasblandningen [A].

C_x koncentrationen av gas x i gasblandningen [%]. Uppgifterna om gasblandningens sammansättning har erhållits från leverantören.

Känslighetsfaktorerna för de olika gaserna relateras till känslighetsfaktorn för N_2 .

$$k_x = K_x / K_{N_2}$$

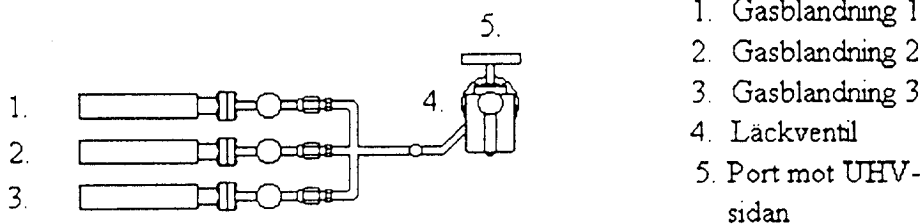
Beräkna k_x för de olika gaserna. Tänk på att hålla isär beräkningarna för de olika gasblandningarna!

Start

1. Sätt på kylvatten.
2. Starta förpumpen.
3. Öppna *EVA*-ventilen.
4. Starta turbopumpen. Vänta tills den uppnått fullt varvtal.
5. Öppna *GATE*-ventilen.
6. Stäng av jonpumpen.

Gasinsläpp

På bordet sitter tre cylindriska volymer med gröna *NUPRO*-ventiler. Dessa volymer innehåller gaser med kända sammansättningar (se figur).



1. Stäng av filamenten till tryckmätaren och masspektrometern.
2. Stäng ventilerna till gasbehållarna och till atmosfär.
3. Öppna läckventilen maximalt. Vänta tills turbopumpen uppnått fullt varvtal igen.
4. Sätt på tryckmätaren. Vänta tills $p \approx 3 \cdot 10^{-6}$ mbar.
5. Stäng läckventilen.
6. Öppna ventilen till önskad gasbehållare eller till atmosfär.
7. Stäng ventilen igen.
8. Sätt på emissionen till masspektrometern. Spara ett referensspektrum.
9. Sätt igång en mätning med referensspektrat *subtraherat*.
10. Öppna långsamt läckventilen tills $p = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar.
11. Spara ett masspektrum.
12. Upprepa proceduren från punkt 1 tills alla önskade gaser är registrerade.

Avslutning

1. Fyll flytande kväve i en behållare och stick ner luftningsslangen.
2. Sätt jonpumpen i *START*-läge. Starta jonpumpen och vänta tills läget är stabilt.
3. Slå på *PROTECTION* på jonpumpen.
4. Stäng *GATE*-ventilen. Kolla att jonpumpen klarar sig.
5. Stäng *EVA*-ventilen.
6. Stäng av turbopumpen och vänta 1 minut.
7. Lufta turbopumpen med kväve.
8. Stäng av förpumpen och kylvattnet.

Uppgift 1

Ta upp ett masspektrum av gasblandning 1 och bestäm de till kväve relaterade känslighetsfaktorerna.

Gasblandning 1 har följande sammansättning:

argon	90.23 %
etan	9.77 %

Uppgift 2

Upprepa proceduren enligt uppgift 1 med gasblandning 2.

Gasblandning 2 har följande sammansättning:

kväve	23.8 %
neon	27.1 %
helium	24.2 %
argon	24.9 %

Uppgift 3

Upprepa proceduren en sista gång med gasblandning 3.

Gasblandning 3 har följande sammansättning:

kväve	79.9 %
syre	10.2 %
koldioxid	9.9 %

Resultat

k_{N_2}	= 1
k_{Ne}	=
k_{He}	=
k_{Ar}	=
k_{O_2}	=
k_{CO_2}	=
$k_{C_2H_6}$	=

Uppgift 4

Analysera luften i laborationslokalen.

Luftens sammansättning:

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Instruktion för QUADSTAR (bilaga 1)

Slå på **QMG 421** och vänta en stund. Gå in i **QUADSTAR**-menyn (från **WINDOWS**).

Emissionsström

- 1: Dubbelklicka på **Tuneup**, klicka på **Setup** och välj **SEM/Emission Control**. Sätt på emissionsström och tryck **OK**.
- 2: Klicka på **QS 421** och välj **Exit**.

Parameterfiler

Dubbelklicka på **Parset**, klicka på **Measure** och välj önskad mättningsmod.

Scan Analog: Välj **lab.sap** och tryck **Open**. I ruta **Mass** längst ner på fönstret väljs önskade parametrar. **Detector** och **Amplifier** är förinställda och bör inte ändras. Tryck därefter **OK** och avsluta med **QS 421** och **Exit**.

Scan Bargraph: Välj **lab.sbp** och tryck **Open**. På samma sätt som för **Scan Analog** väljs önskade parametrar. Avsluta med **QS 421** och **Exit**.

MID: Välj **lab.mip** och tryck **Open**. Vid **MID**-mätning fås flera masstal som funktion av tiden. Välj som tidigare masstal och övriga parametrar och aktivera genom **ENABLE** på resp. kanal.

Mätning

Dubbelklicka på **Measure** och välj **Scan** eller **MID**.

Scan: Markera **Analog** eller **Bargraph** och välj därefter **Measure**. Välj din parameterfil (**lab.sap** eller **lab.sbp**) och tryck **Open**. Skalan kan ändras genom att klicka på **Parameters** och välja **Setup**. Parameterfilen kan ändras genom att klicka på **Parameters** och välja **Channel**.

MID: Markera önskad mod (oftast **Versus Time**) och välj därefter **Measure**. Tidsskalan kan ändras genom att klicka på **Parameters** och välja **Setup**. Även här kan parameterfilen ändras med **Parameter** och **Channel**.

Spara mätresultat: När man är nöjd med inställningarna kan mätningen sparas. Klicka på **File** och välj **Save Cycle Data**. Mata in lämpligt filnamn, tryck **OK** och välj antal cykler att spara och tryck **OK** igen.

Avsluta lagringen med **File** och **Close** och avsluta därefter mätningen med **QS 421** och **Exit**.

Studera de sparade mätresultaten

Dubbelklicka på **Dispsav** och välj **Scan** eller **MID**. Välj en fil du just sparat och testa **Setup** och andra alternativ efter eget gottfinnande.

11.4.4 Relative ion currents of fragment ions 90 eV energy of ionization

Mass number	H ₂	He	CH ₄	H ₂ O	Ne	N ₂	CO	C ₂ H ₆	O ₂	Ar	CO ₂	C ₃ H ₈
1	3		16,5	2,4				9,6				5,0
2	100											
4		100										
12			3,0				6,3	0,7			9,7	0,6
13			7,8					1,2				0,9
14			16,0		14		0,8	3,3				2,3
15			85,0					4,7				7,2
16			100	1,8			2,8		18		16,0	
17			1,2	26								
18			100									
20					100					22,6		
22					10,2						2,1	
25								3,8				0,8
26								22,2				9,8
27								33,4				43,5
28					100		100	100			13,0	61,0
29					0,7		1,2	20,0				100
30								22,2				21,7
31												
32									100			
34									0,4			
36										0,34		
37												4,6
38										0,06		6,7
39												
40										100		20,2
41												2,6
42												15,0
43												4,8
44											100	22,8
45											1,2	24,0
												0,8