

# Tömegspektroszkópia

Számos területen fontos különböző atomok, molekulák azonosítása, izotóparányok meghatározása, stb. Ennek egyik legelterjedtebb módja a tömegspektroszkópia. Ezeknek a méréseknek a során azt használjuk ki, hogy a különböző tömegű töltött részecskék elektromágneses terekben különböző módon viselkednek. Első lépésként ionizáljuk a vizsgálandó anyagot, majd az ionokat bevezetjük egy tömegspektrométerbe, mely tömegük szerint szétválasztja őket, végül a tömegspektrométeren keresztül jutó ionok számát mérjük a tömegszám függvényében.

## 1. Vákuum-követelmények

A tömegspektrométerek gyakorlatilag mindig vákuumkörülmények között működnek. Ennek egyik oka, hogy atmoszférikus nyomásokon a részecskék szabad úthossza nagyon rövid (nanométeres tartományba esik). A tömegspektrométer működéséhez azonban elengedhetetlen a levegő zavaró hatásának kiküszöbölése: az ionoknak (néhány speciális esetet leszámítva) képesnek kell lenni gázatomokkal való ütközés nélkül átjutni a tömegspektrométeren. Ehhez a nyomást annyira le kell csökkenteni, hogy a részecskék szabad úthossza hosszabb legyen, mint a berendezés karakterisztikus méretei. A szabadúthossz  $10^{-5}$  mbar nyomáson nagyjából egy méter, így a spektrométer helyes működéséhez általában legalább a  $10^{-6}$  mbar-os tartományba eső vákuumot kell biztosítani.

A másik vákuummal kapcsolatos követelmény abból fakad, hogy az ionizáció során nem csak a vizsgálandó anyag, hanem a vákuumkamrában található maradékgáz is ionizálódhat, és megjelenhet a spektrumon.

A maradékgáz egy része a vákuumkamra falára a levegőből adszorbeálódó szennyeződés, amely vákuumkörülmények között elkezd deszorbeálódni. Ezek közül a legfontosabbak a víz és az olajgőzök. Ezek (és fragmentumaik) dominánsak frissen elindított vákuumrendszerek maradékgázáról felvett spektrumokon. Parciális nyomásuk a kamra falának tisztításával (pl. kikályházás, glimmelés, stb...) csökkenthető.

A maradékgáz más összetevői a vákuumkamra falából származnak. Mivel az acélok mindig tartalmaznak valamennyi szenet, a felületükön lévő oxidréteg pedig oxigént, a felületről CO és CO<sub>2</sub> molekulák kerülnek a vákuumkamrába. Ezekon kívül tipikus szennyeződés a hidrogén is. Mivel a legtöbb fém aránylag nagy mennyiségű oldott hidrogént tartalmaz, ez is megjelenik a maradékgázban. Ezek mennyiségének csökkentése általában a vákuumkamra anyagának megfelelő megválasztásával lehetséges. A CO és CO<sub>2</sub> parciális nyomásának csökkentése érdekében a vákuumkamrákat általában csökkentett széntartamú acélokból készítik. (A 304L és 316L jelű acéloknál az L jelölés a „Low carbon content”-re utal.) Az oldott hidrogén mennyiségének csökkentése érdekében célszerű vákuum-olvasztott acélokat használni. (Ezeknek a neve általában VM-re végződik, ami a „Vacuum reMelt”-re utal.)

Bármennyire is ügyelünk a tisztaságra, valamennyi maradékgáz mindig lesz a vákuumkamrában, és ennek komponensei a tömegspektrumon is meg fognak jelenni. Ez főleg olyankor okozhat problémát, ha olyan anyagokat analizálunk, melyhez tartozó csúcsok a maradékgáz valamely komponensével megegyező tömeghez esnek. Ilyenkor a vizsgálandó anyaghoz tartozó jel a maradékgázból származó háttérhez adódik hozzá.

A nehézségek egy része abból fakad, hogy a háttér szintjének esetleges változása nem különböztethető meg a mérendő jel változásától. Ez fontos, hogy a mérés kezdete előtt meggyőződjünk róla, hogy a háttér szintje állandó. A másik fontos gond, hogy egy magas háttér a mérés zajszintjét is károsan befolyásolja. Ezért fontos, hogy a vizsgálandó anyag parciális nyomása lényegesen magasabb legyen, mint a vele azonos tömegeken csúcsot adó maradékgázkomponensek nyomása.

## **2. Vákuumszivattyúk**

A különböző vákuum-berendezésekben a nyomás a légköri nyomásnál akár 15 nagyságrenddel is alacsonyabb lehet. Olyan szivattyú, ami ilyen széles tartományban képes lenne üzemelni nem létezik. Ezért az egyes vákuum-berendezésekbe több különböző szivattyút is beépítenek.

### **2.1 El vákuum szivattyúk**

Elővákuum szivattyúknak nevezzük mindazon szivattyúkat, amelyeket már atmoszférikus körülmények között is be lehet kapcsolni, és képesek biztosítani a különböző nagyvákuum-szivattyúk elindításához szükséges vákuumot. Az elővákuum szivattyúk feladata továbbá a különböző nagyvákuum-szivattyúk által kipöfögött gázok elszívása is.

A leggyakrabban alkalmazott elővákuum szivattyú az úgynevezett rotációs szivattyú. Ennek működését az 1.1 ábra szemlélteti. A hengeres szivattyúházban excentrikusan helyezkedik el a forgórész vagy rotor, melynek hornyában két lapát mozog. A lapátokat egy rugó tartja állandóan a szivattyúház falához szorítva.

Az „a” ábrán a forgórész a szívási ciklus kezdetének megfelelő állásban van. Ahogy továbbfordul, a lapát a szívónyílás alatti hengerteret egyre növeli, amely szívóhatást vált ki. A másik lapát a „c” helyzetben elzárja az előzőekben növelt térfogatot a szívónyílástól. A rotor továbbfordulásával a szivattyú folyamatosan összenyomja a bezárt térrészt, ami végül a „d” helyzetben kapcsolatba kerül a kipufogó-nyílással. Mikor a gáz annyira összenyomódik, hogy nyomása eléri a szeleplemez felemeléséhez szükséges értéket, megkezdődik a kipufogás folyamata.

<p>1.1 ábra: a rotációs szivattyú működése</p>	<p>1.2 ábra: a membránszivattyú működése</p>

A rotációs szivattyú egyik legfőbb hátránya, hogy a szivattyúház és a lapátok közötti tömítést olaj biztosítja, amelynek minden esetben van egy bizonyos véges gőznyomása, így olajgőzökkel szennyezheti a vákuumrendszert. Ennek elkerülése érdekében a rotációs szivattyúk szívócsonkjára gyakran szerelnek fel olajcsapdákat. Ezekben általában zeolit köti meg az olajgőzöket.

A másik lehetséges megoldás olajmentes elővákuum szivattyúk alkalmazása. (Valóban olajgőzmentes vákuumrendszert csak ilyen szivattyúkkal lehet létrehozni.) Ezek közül talán a legelterjedtebb az úgynevezett membránszivattyú. (1.2 ábra) Ennek működése hasonló a hagyományos dugattyús szivattyúkéhoz, azonban itt egy könnyen deformálható membrán szívja be, majd pumpálja ki a gázt a szivattyúból. A gáz megfelelő áramlás-irányáról szelepek gondoskodnak. A membránszivattyúk teljesen olajmentesek, végvákuumuk azonban rosszabb, mint a rotációs szivattyúké.

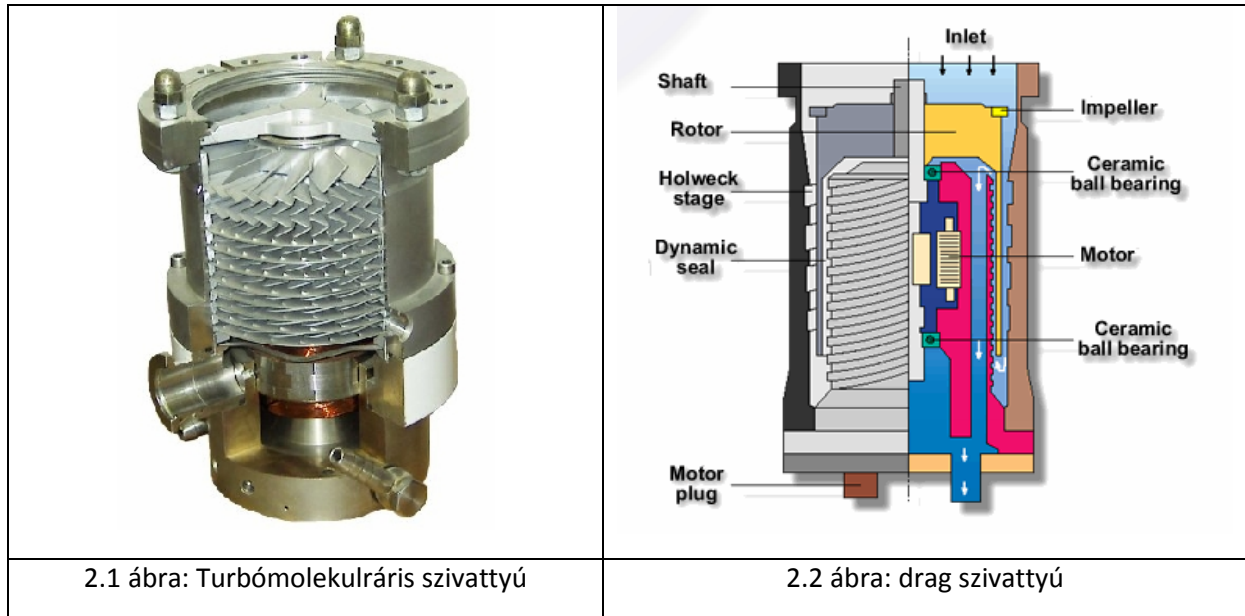
A szivattyúk végvákuumának javítása érdekében gyakran több szivattyút kötnek sorba. Rotációs szivattyúk esetében már a kétfokozatú szivattyúk is képesek  $10^{-3}$  mbar körüli végvákuum elérésére. Ezzel szemben a membránszivattyúk általában négyfokozatúak, de végvákuumuk így is mindössze  $10^{-1}$  mbar körüli.

## 2.2 Molekuláris szivattyúk

A turbómolekuláris szivattyú működése azon alapul, hogy a gázcseppcskének impulzust lehet átadni egy mozgó szilárd felülettel való ütközés során. Magát a szivattyút úgy lehet elképzelni, mint egy nagyon nagy sebességgel forgó ventilátort. A lapátok a közéjük kerülő részecskéket a kipufogó-nyílás felé terelik. A turbómolekuláris szivattyúk általában nem egy, hanem több „rotor” (forgó lapátok) és „strator” (álló lapátok) fokozatból állnak. (2.1 ábra)

Szintén az impulzus-átadáson alapul az úgynevezett „drag” szivattyú működési elve. Ebben egy sima felületű cső alakú rotor forog henegeres falak között. (Az egyik fal a rotoron kívül a másik a

belsejében található.) A rotor és a falak között a távolság nagyon kicsi. A falak felületén spirális bemarás található. A rotor olyan nagy sebességgel forog, hogy annak kerületi sebessége összemérhető a gázcsepscék átlagsebességével. A szívóhatás alapja a rotor és a gázcsepscék közötti impulzuscsere: a falakon található spirális bemarás a tangenciális irányban felgyorsított részecskéket a kipufogó-nyílás felé tereli. (2.2 ábra)



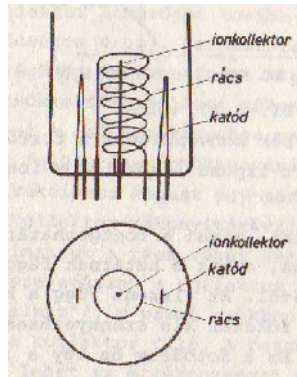
A drag szivattyú fő hátránya kis szívási sebessége és gyenge végvákuuma, viszont megelégszik 10 mbar körüli elővákuummal is. Ezzel szemben a turbómolekuláris szivattyú szívási sebessége és végvákuuma igen jó, de komolyabb elővákuumot igényel. Napjainkban egyre inkább elterjednek a hibrid turbó-drag szivattyúk, amik egy turbómolekuláris és egy drag fokozatot kombinálnak egyetlen forgórészen, ezáltal ötvözik a két típus előnyös tulajdonságait.

### 3. Nyomásmér k

#### 3.1 Piráni vákuummér

A Piráni vákuummérőt rendszerint az elővákuum mérésére használják. Működési elve azon alapul, hogy egy meleg felület időegységre eső hővesztesége függ az őt körülvevő gáz nyomásától. (Magasabb nyomásokon több gázcsepscse ütközik a felületnek időegység alatt, így több hőt képes elvinni.)

Magának a nyomásmérőnek a felépítése és a működése is igen egyszerű: egy vékony platina drótot melegítünk elektromos áram segítségével. A huzal ellenállásának mérése útján annak hőmérséklete állandó értéken tartható, a felvett teljesítményből pedig a nyomás meghatározható. A huzal által leadott elektromos teljesítmény mérésére, illetve a táplálására általában Wheatstone-híd szolgál.



3.2 ábra: Bayard-Alpert csöves vákuummérő

### 3.3 Bayard – Alpert csöves vákuummér

A Bayard – Alpert csöves vákuummérő (3.2 ábra) úgynevezett izzókatódos ionizációs vákuummérő. Benne az elektromos áram segítségével izzított katódból termikus emisszióval elektronok lépnek ki. Ezek az elektronok a katódhoz (és az ionkollektorhoz képest is) pozitív feszültségre előfeszített rácásra vándorolnak. Az elektronok egy része nem egyenesen repül a rácásra, hanem annak résein át berepül a rács és az ionkollektor közötti térrészbe. Az elektronokra ebben a térrészben is a rács felé mutató erő hat, így „visszafordulnak” és végül néhány oszcilláció után a rácshoz csapódnak. (Az ionkollektorra a katódhoz képest kis negatív feszültséget kapcsolnak, így biztosítható, hogy egy elektron sem éri el azt.)

Az elektronok a gázcseppel való ütközések során ionizálják azokat. A rács és az ionkollektor közötti térrészben képződő pozitív ionok az ionkollektorra vándorolnak, így az ezen át kifolyó áramot mérve a nyomással arányos jelet kapunk. Ultranagy vákuum tartományban leggyakrabban ilyen típusú vákuummérőket használnak.

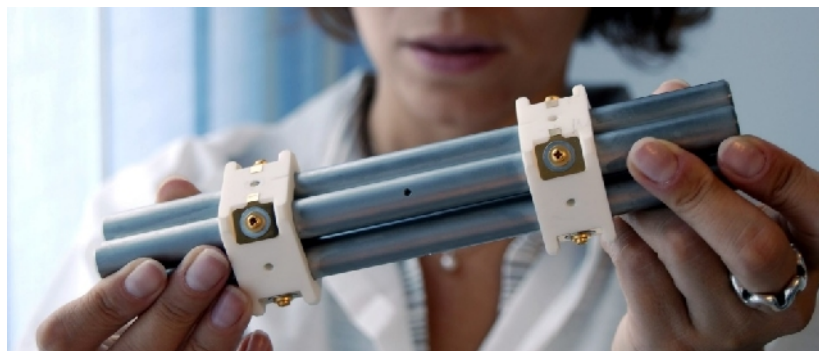
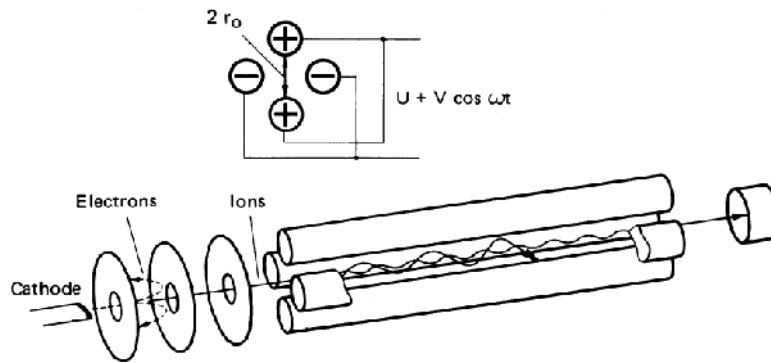
## 4. A Quadrupól tömegspektrométer felépítése

### 4.1 Az elektronütközéses ionforrás

A tömegspektrométerek csak töltött részecskék tömegének (illetve tömeg/töltés arányának) mérésére alkalmasak. Ezért minden esetben szükség van a vizsgálandó anyag ionizálására. Ennek számos módja van. Ezek közül az egyik legegyszerűbb, és legelterjedtebb az úgynevezett elektronütközéses ionforrás. Ezekben lényegében ugyanazt az elvet alkalmazzák, mint a Bayard – Alpert csöves vákuummérőkben. Egy izzókatódból származó elektronokat gyorsítanak fel a katód és egy rács közé kapcsolt elektromos térrel. Ezek az elektronok a gáztérben lévő gázcseppel ütközve ionizálják azokat. Az egyetlen különbség, hogy az így keletkező ionokat nem egy egyszerű kollektor-elektroda gyűjti össze, hanem egy elektromos tér segítségével beterelik őket a tömegspektrométerbe.

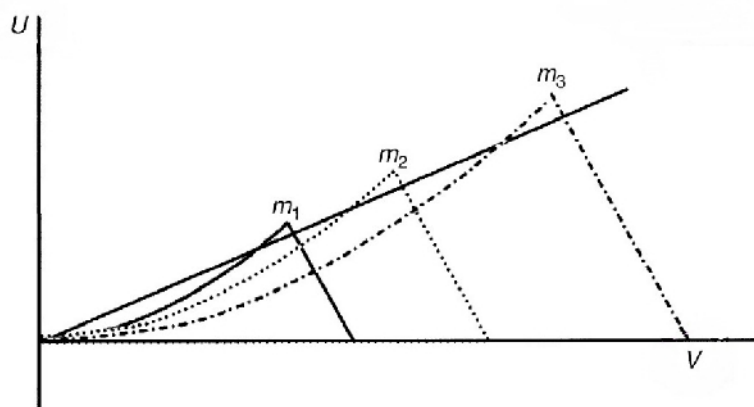
## 4.2 A quadrupól tömegspektrométer

A quadrupól tömegspektrométerben négy darab párhuzamos fémrúd található a 4.1 ábrán látható elrendezésben. Az átellenes rudak elektromosan össze vannak kötve. A rúdpárok közé  $U + V \cos \omega t$  feszültséget kapcsolnak. Ennek hatására a rudak közé bekerülő ionok oszcilláló mozgást fognak végezni. Kimutatható, hogy az ionok pályája csak bizonyos  $U$  és  $V$  értékek mellett stabil. Nem megfelelő paraméterek esetén vagy az oszcillációk amplitúdója nő meg túlságosan, vagy az állandó  $U$  feszültség téríti el olyan nagy mértékben az ionokat, hogy azok beleütköznek a falba.



4.1 ábra: A quadrupól tömegspektrométer felépítése

A rudak között az ionok csak akkor tudnak átrepülni, ha a feszültség szintek a 4.2 ábrán látható háromszög alakú tartományokon belül vannak. Mivel különböző tömegű ionok esetén ezek a stabilitási tartományok is különbözőek, lehetőség van az ionok tömeg szerinti elkülönítésére. Ha a feszültségeket a 4.2 ábrán látható egyenesnek megfelelően változtatjuk, először csak az  $m_1$ , majd csak az  $m_2$ , végül pedig csak az  $m_3$  tömegű ionokat fogja áteresztetni a spektrométer.



4.2 ábra: Különböző tömegű ionok stabilitási tartományai az U és V feszültségek függvényében

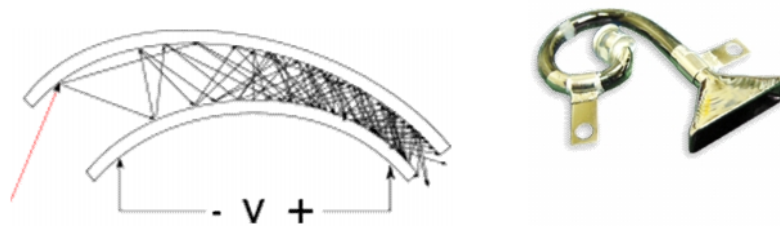
A quadropól tömegspektrométer tehát nem valódi spektrométer, inkább csak tömegszűrő. Egyszerre csak egy tömegszámra képes mérni. Más tömegspektrométerekkel ellentétben nem képes szétválogatni és egyszerre detektálni az összes különböző tömegű iont. A spektrumot az áteresztett tömeg pásztázásával tudjuk felvenni.

### 4.3 Az ionok detektálása

A tömegspektrométeren átjutó ionokat többféleképpen is lehet detektálni. Megfelelően nagy ionáramok esetén az ionnyalábot egyszerűen rá lehet irányítani egy fém elektródára, és az elektródán át elfolyó áramot egy érzékeny elektrométerrel meg lehet mérni. Ennek hátránya, hogy az elektródába becsapódó ionok onnan szekunder részecskéket (elektronok, ionok) üthetnek ki, melyek árama meghamisíthatja a mérést.

Ennek elkerülése érdekében a nyálábot gyakran egy üreg szájára fókuszálják, és az üreg belsejében elnyelődő áramot mérik. Ennek előnye, hogy ha az üreg szája megfelelően kicsi, a belül keletkező szekunder részecskék csak nagyon kis valószínűséggel tudnak kilépni az üregből, így áramuk nem befolyásolja a mérést. Az ilyen típusú detektorokat Faraday-serlegnek hívják.

Kiseb áramok mérése esetén szükség lehet elektronsokszorozó használatára. Ebben az esetben az ionnyalábot egy konverziós elektródásra irányítják. Az ebbe becsapódó ionok a felületből szekunderelektronokat ütnek ki. Az elektronsokszorozó ezeknek az elektronoknak az áramát sokszorozza meg.



4.3 ábra: Channeltron detektor

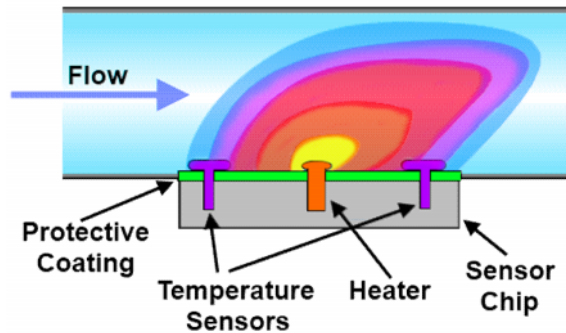
Napjainkban a hagyományos diszkrét dinódás elektronsokszorozók helyett többnyire úgynevezett channeltron detektorokat alkalmaznak. Ezekben egy üvegcső belső felületére felvitt félvezetőréteg két vége közé kapcsolunk nagyfeszültséget. A cső falába becsapódó elektron által keltett szekunder elektronok a cső pozitívabb vége felé fognak gyorsulni. Mivel azonban a cső nem egyenes, az elektronok nem képesek közvetlenül elérni a cső túlvégét. Így a nyaláb újra és újra becsapódik a cső falába, minden lépésben növelve az áram nagyságát. A cső végére megérkező áram érzékeny elektrométer segítségével mérhető, sőt nagyon kis ionáramok esetében lehetőség van beütésszámláló üzemmód alkalmazására is.

## 5. Tömegáram szabályozók

A tömegáram szabályozók (angolul Mass Flow Controller vagy röviden MFC) alapvetően három részből épülnek fel. Egy tömegáram mérő szenzorból, egy szelepből és egy szabályozó elektronikából. Az elektronika a szenzor segítségével folyamatosan méri az MFCn átáramló gáz mennyiségét, és ennek megfelelően nyitja vagy zárja a szelepet, hogy az áramlási sebességet egy állandó, elektronikusan beállítható értéken tartsa.

Az MFCK többségében a tömegáram mérő szenzor termikus elven működik. Az ilyen szenzorok lényegében két hőmérőből és egy fűtőelemből állnak. Az 5.1 ábrán látható elrendezésnek megfelelően az egyik hőmérő megméri az áramló közeg hőmérsékletét még mielőtt az elérné a fűtőelemet, a második hőmérő pedig arra szolgál, hogy megállapítsuk, mennyivel emelkedett a közeg hőmérséklete. Nagyobb áramlási sebesség esetén egységnyi idő alatt több anyag áramlik el a fűtőelem mellett. Állandó fűtőtéljesítmény mellett ennek a nagyobb mennyiségű anyagnak a fűtőelem csak kisebb mértékben tudja megemelni a hőmérsékletét. A detektált hőmérsékletemelkedés tehát jó közelítéssel fordítottan arányos a tömegárammal.





5.1 ábra: Tömegáram mérő szenzor vázlatos felépítése

Az így kialakított MFCK segítségével nem csak egy gáz áramlási sebességét lehet szabályozni, hanem több MFC alkalmazásával lehetőség van ismert összetételű gázkeverékek összeállítására is. Mivel az egyes csatornák tömegárama elektronikusan szabályozható, lehetőség van a gázösszetétel programozott változtatására is.

Fontos megjegyezni, hogy az MFCK általában az adott típussal elérhető maximális tömegáram 10%-a alatt, és 90%-a fölött sokkal pontatlanabbak, mint a kettő közötti tartományban. Célszerű tehát mindig az adott alkalmazásnak megfelelő áteresztőképességű MFCT választani, és azt a lehetőségekhez képest nem a szélsőértékek közelében használni.

Mivel a 0 tömegáram is kívül esik a fent említett tartományon, ennek beállítása esetén számítanunk kell arra, hogy valamennyi gáz keresztül fog szivárogni az MFCn. Ennek elkerülése érdekében érdemes az MFCKet lezáró szelepekkel kombinálni. Így, ha elzárunk egy csatornát, akkor ott garantáltan 0-ra csökken a gázáram.

## 6. Mérési feladatok

- 1.) Kapcsolja be a tömegspektrométert és vizsgálja meg, hogy hogyan változik az 1, 2, 12, 16, 18, 28, 32, és 44 amu tömegű komponensek árama az idő függvényében!
- 2.) A nyomás stabilizálódása után vegyen fel egy maradékgázspektrumot, és értelmezze azt!
- 3.) Kapcsolja be az ionizációs vákuummérő rácsfűtését, és vizsgálja meg, hogy ez milyen hatással van a maradékgáz-spektrumra!
- 4.) Az egyik finomgázbeeresztő szelepen keresztül erresszen be levegőt a vákuumrendszerbe, és vizsgálja meg, hogy hogyan változik a spektrum!
- 5.) A gázkeverő rendszerből a 2. finomgázbeeresztő szelepen keresztül engedjen be tiszta argont a vákuumkamrába, és az idő függvényében vizsgálja meg, hogy hogyan változik az 1, 2, 12, 16, 18, 28, 32, 40 és 44 amu tömegű komponensek árama!

6.) A gázkeverő rendszeren készítsen olyan gázprogramot, ahol 2-2 perces lépésekben hol tiszta argont ereszt a finomgázbeeresztő szelep szájára, hol pedig leszívja azt vákuumra. Az idő függvényében vizsgálja meg, hogy hogyan változik az 1, 2, 12, 16, 18, 28, 32, 40 és 44 amu tömegű komponensek árama!

7.) Az előző kísérletet ismétlje meg héliummal is! Magyarázza az eltéréseket!

8.) A gázkeverő rendszeren készítsen olyan gázprogramot, ahol 2-2 perces lépésekben csökkenti az argon áramlási sebességét! Az idő függvényében vizsgálja meg, hogy hogyan változik az 1, 2, 12, 16, 18, 28, 32, 40 és 44 amu tömegű komponensek árama!

9.) Ar gáz beeresztése közben vegyen fel egy spektrumot, és értelmezze az azon megjelenő komponenseket!

10.) CO<sub>2</sub> gáz beeresztése közben vegyen fel egy spektrumot, és értelmezze az azon megjelenő komponenseket!

11.) CO<sub>2</sub> gáz beeresztése közben változtassa az elektronütközéses ionforrásban az elektronok energiáját, és figyelje meg, hogy ez milyen hatással van a spektrumra.

12.) A gázkeverő rendszeren készítsen olyan gázprogramot, ahol 2-2 perces lépésekben különböző összetételű Ar/CO<sub>2</sub> gázkeverékeket ereszt a finomgázbeeresztő szelep szájára. Az idő függvényében vizsgálja meg, hogy hogyan változik az 1, 2, 12, 16, 18, 28, 32, 40 és 44 amu tömegű komponensek árama! Határozza meg az argonra és a széndioxidra vonatkozó relatív érzékenységi faktorokat.

13.) Határozza meg a mérésvezető által beállított ismeretlen gázkeverék összetételét!