

# ESPECTROMETRIA DE MASSES QUADRUPOLAR

## 1. Introducció

L'espectrometria de masses és una tècnica d'anàlisi molt emprada en els àmbits de la indústria i de la recerca per a estudiar la composició d'un gas, o bé dels gasos procedents de substàncies líquides i sòlides després d'un tractament (escalfament, irradiació, bombardeig iònic). El principi físic de funcionament es basa en el moviment controlat de partícules carregades sota l'acció d'una distribució de camps elèctrics i magnètics.

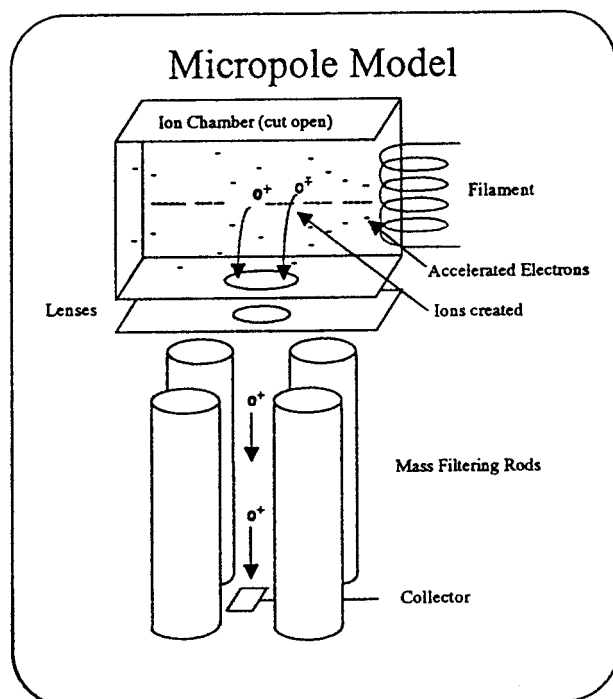
En aquesta pràctica s'utilitzarà un espectròmetre basat en un quadrupol elèctric per analitzar la composició dels gasos residuals d'un recipient hermètic després d'haver efectuat el buit, és a dir, quan la pressió del recipient és sensiblement inferior a la pressió atmosfèrica ( $1013 \text{ mbar} = 760 \text{ Torr} = 10^5 \text{ Pa}$ ).

## 2. Descripció del sistema experimental

El sistema experimental està constituït per una petita cambra on es farà el buit, un equip de bombeig format per una bomba *turbomolecular* en sèrie amb una bomba *mecànica rotativa*, un mesurador de pressió amb sensors *Pirani* i *Penning*, un espectròmetre de masses *quadrupolar*, i una micro-vàlvula d'agulla per introduir petits fluxos de gas. El sistema es completa amb un ordinador PC que controla l'operació del espectròmetre mitjançant un dispositiu de comunicacions RS-232.

### Espectròmetre de masses

Un espectròmetre de masses consta bàsicament d'un sistema de ionització, un filtre de masses i un detector de corrent iònic. El que s'utilitza a la pràctica fa servir un filtre de masses compost per una matriu de petits quadrupols elèctrics. Comercialment es coneix com *anàlitzador micropolar* (MPA) i, degut a les seves reduïdes dimensions, pot treballar fins a pressions de l'ordre del mTorr (generalment l'operació d'un espectròmetre de masses requereix pressions de l'ordre de  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  Torr perquè el recorregut mitjà lliure de les molècules sigui prou gran i no experimentin col·lisions entre elles). L'operació del MPA es pot resumir en les següents etapes:



- (1) Ionització dels àtoms i molècules del gas pels electrons procedents d'un filament calent. La producció d'ions d'una determinada espècie és proporcional a la seva densitat o pressió parcial.
- (2) Focalització dels ions, mitjançant lents electrostàtiques, sobre l'eix d'un quadrupol format per un conjunt de quatre barres polaritzades amb un voltatge de radiofreqüència sobreposat amb un altre continu.
- (3) Selecció dels ions d'una determinada relació massa/carrega ( $m/q$ ) mitjançant l'ajust dels voltatges del quadrupol. Ions amb relacions  $m/q$  superiors o inferiors al valor seleccionat, divergeixen de l'eix del quadrupol.
- (4) Detecció i mesura del corrent d'ions captat per un elèctrode situat a la sortida del quadrupol.

L'espectròmetre disposa d'un mòdul d'alimentació (gris) i d'un mòdul de comunicació amb l'ordinador (negre) segons

el protocol RS-232. A l'annex final del guió figura informació addicional sobre l'operació d'un quadrupol.

### 3. Realització experimental

#### Precaucions generals

- Identifiqui els elements que constitueixen el sistema experimental.
- Comprovi que els cables d'alimentació de corrent de tots els aparells estan endollats.
- L'espectròmetre és un instrument molt delicat i fràgil. Per això tingui present les següents precaucions (en cas de dubtes, consulti al professor):

- ☞ El filament mai pot estar encès per pressions per damunt de 10 mTorr. Per tant, no encengui el filament si la pressió és superior a aquest valor.
- ☞ Al finalitzar l'experiment, tanqui la vàlvula de l'equip de bombeig abans de desconnectar les bombes.
- ☞ Tanqui també immediatament aquesta vàlvula si es produeix un tall del corrent elèctric.
- ☞ Vigili que el capçal de l'espectròmetre no reb cap cop ni es torci.

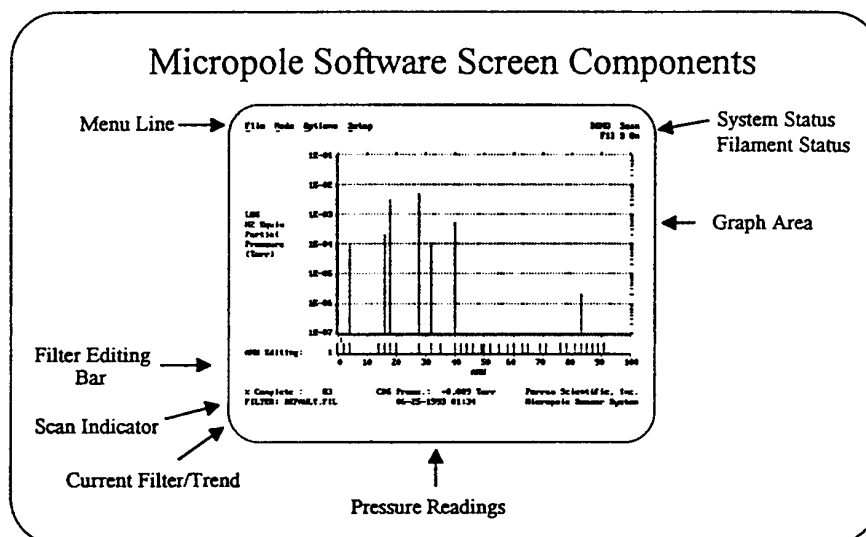
#### Buidament de la cambra

- Posi en marxa la bomba mecànica (interruptor) i seguidament la turbomolecular (premi el botó "start" del panell de control de la bomba).
- Obri la vàlvula manual que aïlla la cambra de l'equip de bombeig.
- Connecti els mòduls de lectura dels mesuradors de pressió.
- Comprovi que la pressió disminueix i que la bomba turbomolecular adquireix la seva màxima velocitat.
- Esperï fins que la pressió sigui al voltant de  $10^{-5}$  Torr.

#### Espectre del gas residual

- Connecti l'ordinador i seleccioni el directori MPA de la unitat C (a la pantalla s'ha de veure C:\MPA> ).
- Executi el programa MPA (C:\MPA>MPA)
- Es veurà una pantalla similar a la de la figura, on es representa la pressió parcial corresponent a cada valor M/Z, on M és la massa atòmica i Z la càrrega del ió normalitzada a la càrrega elemental e ( $Z=q/e$ ). A la part superior dreta figura l'estat del filament que inicialment ha de estar apagat (off). A la part superior esquerra hi ha una línia de menú. Per seleccionar una funció, escrigui la lletra subratllada i apareixerà un sub-menú. Amb la tecla "ESC" es pot tornar al menú anterior.
- Seleccioni la funció "Mode". Al mode "Idle", l'espectròmetre està inactiu amb el filament apagat. Al mode "Scan", el filament està encès i automàticament els voltatges del quadrupol s'ajusten per fer un rastreig dels valors M/Z en el interval 1-100 uma.

- Seleccioni el mode "Scan" per mesurar l'espectre de masses del gas residual. (Observació: al principi, l'espectròmetre pot inhibir el mode indicant que la pressió és massa elevada, encara que la pressió sigui



propera a  $10^{-5}$  Torr. En aquest cas, torni a seleccionar "Scan" després d'uns 15 s).

- Amb la funció "Options" es pot variar l'interval de M/Z a mesurar (sub-funció "AMU Range") i la escala d'ordenades (sub-funció "Scale"). Amb la funció "Setup" i subfunció "Total pressure" es pot visualitzar la pressió total mesurada per l'espectròmetre.
- La funció "File" i les subfuncions "Save File" i "Spectra", permeten arxivar les dades experimentals al directori C:\MPA. Al finalitzar la pràctica, transfereixi els arxius a un disquet.
- Un cop mesurat i arxivat l'espectre, seleccioni el mode "Idle" per desactivar l'espectròmetre i apagar el filament.

### Espectre d'una fuga d'aire

- Comprovi que el filament està apagat (Fil off)
- Obri poc a poc la micro-vàlvula d'agulla per entrar aire dins la cambra, vigilant que la pressió no augmenti súbitament. Estabilitzi la pressió entre  $10^{-4}$  i  $10^{-3}$  Torr.
- Activi el mode "Scan" per a mesurar l'espectre. Després desactivi l'espectròmetre amb el mode "Idle" i arxivi les dades.
- Comprovi que el filament està apagat i tanqui amb suavitat la microvàlvula sense forçar-la.

### Desconnexió del equip

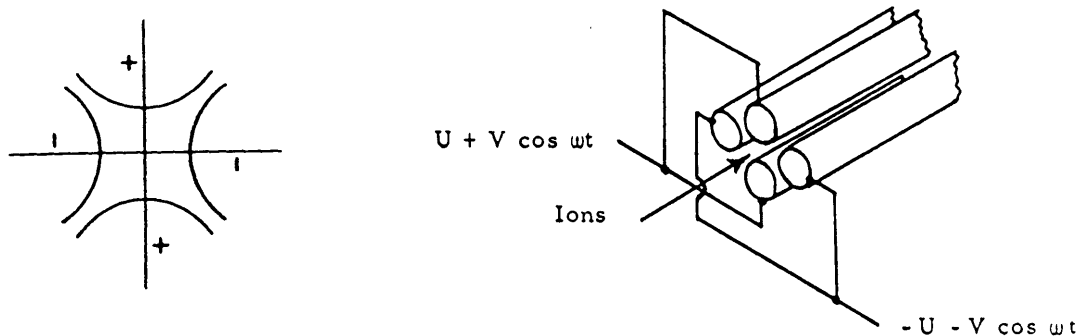
- Surti del programa MPA (amb la tecla "ESC" dins del menú principal, o bé amb la funció File i la sub-funció Exit program).
- Tanqui la vàlvula manual per aïllar la cambra de les bombes.
- Aturi la bomba turbomolecular (premi "stop" al panell de control)
- A continuació desconnecti la bomba mecànica.
- Desconnecti l'alimentació de tots els aparells.

## 3. Resultats i discussió

- Representi gràficament els espectres de masses mesurats. Identifiqui els àtoms o molècules que donen lloc als pics més representatius en cada espectre. Interpreti les diferències observades.
- Poden haver contribucions d'ions diferents a un mateix pic? Doni un exemple.
- Indiqui un altre tipus d'espectròmetre de masses diferent al quadrupolar.

## Annex: Operació d'un filtre de masses quadrupolar

Els filtres de masses quadrupolar es basen en la superposició de camps elèctrics estàtics i de radiofreqüència (rf) per a discriminar els ions segons la seva relació q/m. La configuració d'electrodes en un quadrupol s'indica en la figura següent, on quatre barres de secció transversal circular estan situades simètricament respecte a un eix.



A dos de les barres del quadrupol, parell (+), s'aplica un voltatge continu U positiu superposat a un voltatge rf d'amplitud V i pulsació  $\omega$ . El altre parell (-) té un voltatge continu negatiu, de igual magnitud que el del parell(+), i un voltatge rf desfasat  $180^\circ$  respecte el parell (+). Suposem que l'eix té la direcció de la coordenada

z, i que el parell (+) està al pla x-z i el parell (-) al pla y-z. En aquestes condicions, el potencial  $\Phi(x,y,z)$  en un punt interior al quadrupol ve donat aproximadament per:

$$\Phi(x,y,z) = (U + V \cos \omega t) \cdot [(x^2 - y^2)/r_0^2]$$

on  $r_0$  és el radi del circle inscrit pel quadrupol en el pla x-y. Observi que, al llarg de l'eix tant el potencial com el camp elèctric son nuls. El moviment d'un ió de massa m i càrrega q que incideix paraxialment, podria analitzar-se a partir de les equacions següents:

$$\begin{aligned} (m/q) d^2x/dt^2 + (2/r_0^2) (U + V \cos \omega t) x &= 0 \\ (m/q) d^2y/dt^2 - (2/r_0^2) (U + V \cos \omega t) y &= 0 \\ (m/q) d^2z/dt^2 &= 0 \end{aligned}$$

Depenent dels valors m/q, U, V i  $\omega$ , el moviment del ió pot seguir dos tipus de trajectòries diferents. La trajectòria serà estable si la distància del ió a l'eix es sempre més petita que  $r_0$ , amb lo qual podrà travessar el filtre i arribar al detector de corrent. Per contra, la trajectòria serà inestable si la distància a l'eix augmenta contínuament fins que finalment el ió es neutralitzi al arribar a una de les superfícies de les barres.

Un mètode alternatiu (menys matemàtic) per explicar l'operació del filtre es basa en l'anàlisi de la distribució de potencial dins del quadrupol. El parell de barres de potencial +U produeix un mínim de potencial a l'eix. Per tant, un ió positiu estaria, en principi, en equilibri estable. La suma d'un voltatge rf d'amplitud  $V > U$  fa que el potencial a l'eix presenti un màxim durant una petita fracció del cicle rf, creant una condició d'inestabilitat. Els ions més pesats tenen massa inèrcia perquè les hi afecti aquest petit període d'inestabilitat, mentre que els ions més lleugers ràpidament augmenten l'amplitud de les oscil·lacions transversals al seu moviment axial fins que, després de poc cicles, son finalment neutralitzats per les barres. Quant més lleuger sigui el ió, menys temps es requereix perquè escapi de la regió estable. Per tant, el parell (+) actua com un filtre "passa-alt".

El parell de barres amb potencial -U origina un màxim de potencial a l'eix, i per tant és una regió d'inestabilitat pels ions positius. No obstant, la suma de la component rf d'amplitud  $V > U$  implica que, durant una petita porció del cicle rf, el potencial al llarg de l'eix del quadrupol sigui mínim. Així, els ions lleugers poden seguir una trajectòria axial estable, mentre que els ions pesats divergeixen cap els elèctrodes perquè, durant la major part del cicle rf el potencial axial és màxim. Aquesta meitat del quadrupol actua com un filtre "passa-baix". La superposició amb l'altre meitat constitueix un filtre "passa-banda", que permet als ions d'una determinada relació m/q efectuar un gran nombre d'oscil·lacions transversals estables durant el seu moviment axial. La amplada de banda o resolució depèn de la relació d'amplituds U/V.

