

Ein Quadrupol-Massenspektrometer ist ein wegstabilisierendes Spektrometer. Die Massenfilterung erlaubt einem Ion eines gewählten Massen- zu Ladungsverhältnis (m/e oder M/Q) durch den Filter zu passieren. Die Möglichkeit ein elektrodynamisches Quadrupolfeld für diesen Zweck zu verwenden wurde von Prof. Paul von der Universität Bonn 1953 erkannt und dann auch realisiert.

Die vielversprechenden Eigenschaften eines Quadrupols als Massenanalysator sind:

- a) Empfindlichkeit und moderate Auflösung in einem kompakten Bauelement
- b) Mechanische Einfachheit (d.h. leicht, keine lästigen Magneten)
- c) Schnelle elektronische Abststmöglichkeit
- d) Lineare Massenskala
- e) Möglichkeit über die Einstellung des Schaltkreises die Empfindlichkeit vs. Massenauflösung zu regeln

Ein Quadrupolfeld wird durch seine lineare Abhängigkeit von der Position im Koordinatensystem ausgedrückt durch

$$\vec{E} = E_0 \cdot (\lambda x + \sigma y + \gamma z)$$

λ, σ, γ gewichtete Konstanten
 E_0 ortsabhängiger Faktor der von der Zeit abhängen kann

Dieses Feld ist von den 3 Richtungen entkoppelt, sodass die Ionenbewegung in jeder Richtung unabhängig betrachtet werden kann.

Für ein Ion in einem Quadrupolfeld nimmt die auf ihn wirkende Kraft $e \cdot \vec{E}$ mit dem Abstand von der Nullachse zu. Dieses Feld unterliegt jedoch den Einschränkungen aufgrund der Laplacegleichung (und der Annahme, dass keine Raumladung innerhalb der Elektronenstruktur ist)

$$\text{div}(\vec{E}) = 0 \quad (\nabla \cdot \vec{E} = 0)$$

sodass:

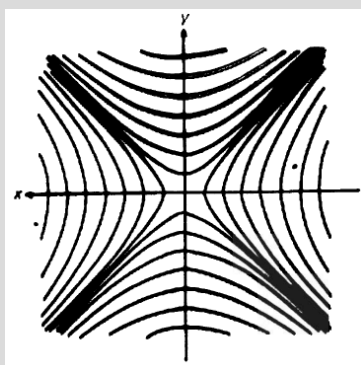
$$\lambda + \sigma + \gamma = 0$$

Die einfachsten Lösungen sind:

- a) $\lambda = -\sigma$ und $\gamma = 0$
- oder b) $\lambda = \sigma$ und $\gamma = -2\sigma$

Um diesen Schluss in konkreteren Termen zu erklären, muss das angelegte Potential bestimmt werden. Dies wird durch Integration gemacht, da $-\frac{d\Phi}{dx} = E_x$ ist. Das Potential kann deshalb in geeigneter Weise als $\Phi = -\frac{1}{2} E_0 \cdot (\lambda x^2 + \sigma y^2 + \gamma z^2)$ ausgedrückt werden.

Äquipotentiallinien:

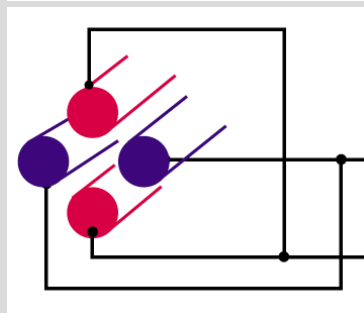
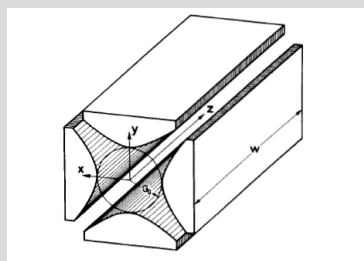


Für den Fall a) ergibt sich damit:

$$\Phi = -\frac{1}{2} E_0 \cdot \lambda \cdot (x^2 - y^2)$$

dessen Äquipotentiallinien links dargestellt sind. Sie sind ein Satz von rechtwinkligen Hyperbeln in der xy-Ebene mit einer 4-fachen Symmetrie entlang der z-Achse. So ein Potential kann im Allgemeinen durch einen Satz von 4 hyperbelförmigen Zylindern erzeugt werden. Ist der minimale Abstand zwischen den gegenüberliegenden Elektroden gleich $2r_0$ und das Potential Φ_0 dann wird für diesen Fall unser Potential

$$\Phi(x, y, z) = \frac{\Phi_0}{2 \cdot r_0^2} \cdot (x^2 - y^2)$$



In der Praxis werden statt den hyperbelförmigen Stäben jedoch runde Stäbe verwendet, die jedoch Feldfehler und bestimmte Begrenzungen verursachen.

Die Gleichung für die Ionenbewegung ist:

$$m \cdot \ddot{x} = e \cdot E_x \quad \Leftrightarrow \quad m \cdot \ddot{x} = e \cdot \vec{E}$$

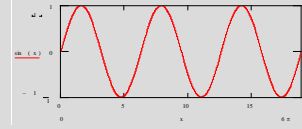
mit $-\frac{d\Phi}{dx} = E_x$

$$\begin{cases} \ddot{x} + \frac{e}{m r_0^2} \cdot \Phi_0 \cdot x = 0 \\ \ddot{y} - \frac{e}{m r_0^2} \cdot \Phi_0 \cdot y = 0 \\ \ddot{z} = 0 \end{cases} \quad \Leftrightarrow \quad \begin{pmatrix} \ddot{x} \\ \ddot{y} \\ \ddot{z} \end{pmatrix} = \frac{e \cdot \Phi_0}{m \cdot r_0^2} \cdot \begin{pmatrix} -x \\ y \\ 0 \end{pmatrix}$$

Ein Ion der Masse m , welches mit einer bestimmten Geschwindigkeit in z-Richtung in das Quadrupolfeld eintritt, wird durch ihre Bewegung in der xz-Ebene und der yz-Ebene beschrieben. In der z-Richtung wird es jedoch nicht beschleunigt.

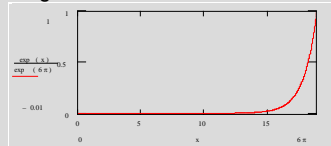
Ist Φ_0 jetzt konstant, dann ist für die xz-Achse die Lösung eine einfache harmonische Bewegung in der xz-Ebene

mit $\omega_0 = \sqrt{\frac{q \cdot \Phi_0}{m \cdot r_0^2}}$



$y \sim \sin(\omega_0 t)$

Für die yz-Ebene jedoch divergiert das Ion von der z-Achse



$y \sim \exp(\omega_0 t)$

Deshalb wird statt einem konstanten Potential ein periodisch moduliertes Potential angelegt! Die Flugbahn wird deshalb in beiden Ebenen periodisch moduliert, sodass das Ion von der Nulllinie ab- und hingelenkt wird, was eine Stabilisierung in beiden Ebenen bewirkt, vorausgesetzt, dass die Modulationsperiode kurz genug und das Ion schwer genug ist, sodass es nicht genügend Zeit hat während der defokussierenden Periode aus dem MSM zu entkommen.

Die Form von Φ_0 wird deshalb meistens gewählt als:

$$\Phi_0 = U - V \cdot \cos(\omega t)$$

U ... Gleichspannung

V ... Sinusspannung der Spitzenamplitude V

$\omega = 2\pi f$... Frequenz f

Die Bewegungsgleichung werden damit:

$$\ddot{x} + \frac{e}{m r_0^2} \cdot (U - V \cos(\omega t)) \cdot x = 0$$

$$\ddot{y} - \frac{e}{m r_0^2} \cdot (U - V \cos(\omega t)) \cdot y = 0$$

mit:

$$a_u := a_x = -a_y = \frac{4eU}{m\omega^2 r_0^2}$$

$$q_u := q_x = -q_y = \frac{2eV}{m\omega^2 r_0^2}$$

$$\xi := \frac{\omega t}{2}$$

Mathieu Gleichung:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + (a_u - 2q_u \cos(2\xi)) \cdot u = 0$$

Die Mathieu-Gleichung ist eine spezielle Form der Hill-Gleichung:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + (a_u - 2q_u \Psi(2\xi)) \cdot u = 0$$

$$\Psi(\xi + \pi) = \Psi(\xi)$$

Lösung dieser Gleichung (d.h. die Ionenflugbahn):

$$u = \alpha' \cdot e^{\mu \xi} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_{2n} \cdot e^{2in\xi} + \alpha'' \cdot e^{-\mu \xi} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_{2n} \cdot e^{-2in\xi}$$

wobei α' und α'' Integrationskonstanten sind die von den Anfangsbedingungen abhängen, d.h. u, \dot{u}_0 , und ξ_0 . Die Konstanten c_{2n} und μ hängen von den Werten a und q ab und nicht von den Anfangswerten.

→ Die Natur der Ionenbewegung hängt von den Werten a und q ab.

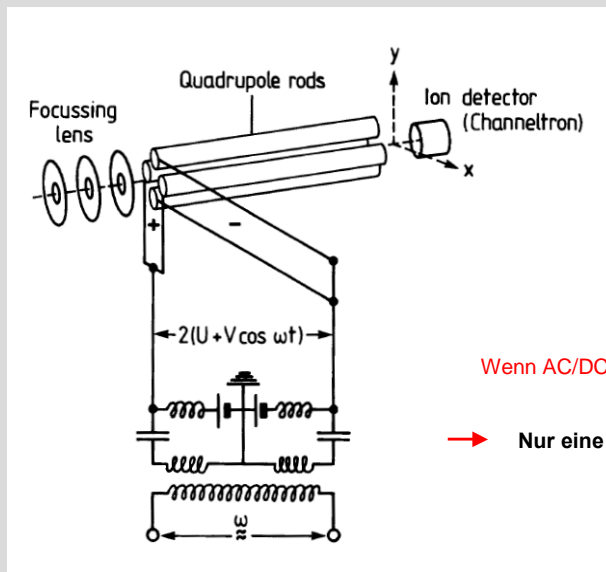
Da aber $\frac{a}{q} = \frac{2U}{V}$ ist, hängt es damit von $\frac{U}{V}$ ab welche Lösung stabil sind.

Für eine stabile Lösung muss gelten, dass $\mu = i\beta$ rein imaginär ist und das β keine ganze Zahl ist.

Wenn das Verhältnis von AC/DC Komponenten $\frac{V}{2U}$ ungefähr 6 ist, dann enthält der Durchlassbereich nur eine Masse.

Für einen Massenscan werden deshalb die Spannungen V und U simultan verändert, sodass ein konstantes Verhältnis erhalten bleibt.

Auf diese Art werden die verschiedenen Massen nach und nach durch das Fenster geschoben, bei denen eine stabile Oszillation zwischen den Stäben möglich ist.

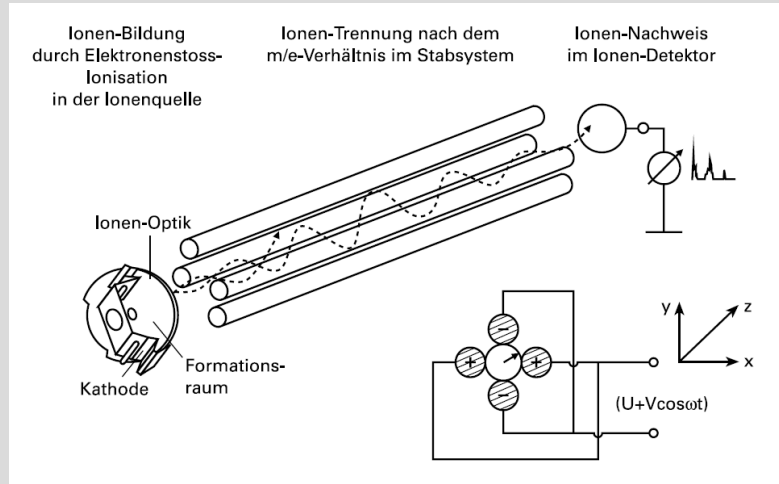


Massenscan:

Spannung V und U werden simultan verändert, sodass ein konstantes Verhältnis erhalten bleibt.

Wenn AC/DC Komponenten $V/2U \sim 6$

→ Nur eine Masse wird durchgelassen



apl.Prof. Dr. D.J. As

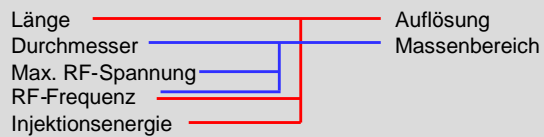
Die zwei wichtigsten **Arbeitscharakteristika** eines Quadrupols sind:

- a) Massenbereich
- b) maximale Auflösung

Hängen von **fünf Grundparametern** ab:

1. Länge der Stäbe (typisch 10 – 20 cm)
2. Durchmesser der Stäbe (~ 5 mm)
3. Maximale Versorgungsspannung $V_{DC} \sim 1/6 V_{AC}$
4. RF-Versorgungsfrequenz
5. Ioneninjektionsenergie

Zusammenspiel:



→ **Auflösung und Massenbereich sind nicht unabhängig!**

apl.Prof. Dr. D.J. As

Der Massebereich, oder eher die maximal einstellbare Masse eines Instruments, ist durch die einfache Beziehung

$$M_{\max} = \frac{7 \cdot 10^6 V_{\max}}{f^2 \cdot r_0^2} \quad (*)$$

gegeben, wobei $V_{\max} \cdot \cos(2\pi ft)$ die angelegte RF-Spannung zwischen benachbarten Stäben ist und r_0 der eingeschriebene Radius. M_{\max} ist die maximale Masse in amu (atomare Masseneinheit).

Für die meisten heutzutage üblichen Geräte ist $V_{\max} \sim 3\text{kV}$, $r_0 \sim 3\text{-}10\text{ mm}$, $f \sim 500\text{kHz} - 6\text{MHz}$ → bis zu 1000 amu.

Für das Design sind problematisch:

- sehr stabile Hochspannungs-Wechselstromgeneratoren (~ 3kV)
- hohe mechanische Anforderung an die Herstellung und Montage der QMS-Stäbe zu vertretbaren Kosten

Für f gibt es kaum eine untere Grenze, es wird jedoch normalerweise zwischen 500 kHz bis 6 MHz gewählt.



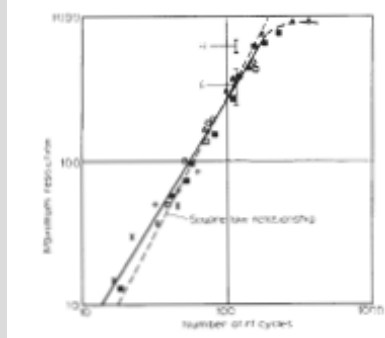
Abb. 6.1.4 sind Teilkomponenten des QUADRUPOLE O III aus einem einstufigen quadrupolmassenfilter. Kapazitäten sind auf 20 pF fest eingestellt und auf 400 °C ausgetrockneter Metallspitzen.

TABLE 6.1

The instrument operating range expressed in amu shown as a function of the a.c. frequency (MHz) and the maximum a.c. voltage (V_m) applied between adjacent rods. For this instrument, rod diameters of 0.25 in ($r_0 = 2.76\text{ mm}$) have been chosen.

V_m	f			
	1	2	4	6
1000	900	225	55	25
2000	1800	450	110	50
3000	2700	675	165	75
4000	3600	900	220	100

Die Auswahl des Massenbereichs setzt für die Auflösung Grenzen. Die endliche Länge der Quadrupolelektroden beschränkt die Zeit der Ionen in dem fokussierenden Feld und begrenzt damit die erhaltbare Auflösung. Es ist wohlbekannt, dass die Auflösung durch die Anzahl der Zyklen des RF-Feldes bestimmt wird, der das Ion ausgesetzt wird.



Eine gute Repräsentation ist durch:

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{1}{K} \cdot N^n$$

gegeben ist, wobei

N ... # der Zyklen des RF-Feldes

ΔM.. Breite des „Signalpeakes“ der Masse M

N ... Empirischer Faktor n=2

K ... Nicht genau bekannt, jedoch ca. 20 für alle praktischen Zwecke

In einem vorgegebenen Instrument kann die Anzahl der Zyklen N und damit die begrenzende Auflösung leicht durch folgende Parameter bestimmt werden

1. Länge der QMS-Stäbe L
2. RF-Frequenz f
3. Injektionsenergie des Ions V_z

apl.Prof. Dr. D.J. As

Damit wird vorherige Gleichung zu:

$$\frac{m}{\Delta m} = 0.05 \cdot \left\{ f \cdot L \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot q \cdot V_z}} \right\}^2 \rightarrow \Delta m = \frac{40 \cdot q \cdot V_z}{f^2 \cdot L^2}$$

oder in amu $\Delta M = 4 \cdot 10^9 \frac{V_z}{f^2 \cdot L^2}$ (**)

Der Zusammenhang zwischen „Massenbereich“ und „Auflösung“ kann über Gl. (*) und Gl. (**) gesehen werden.

Eliminieren von f (der in einem Instrument unabhängigen Variablen zur Massenauswahl) ergibt folgenden Zusammenhang zwischen ΔM und M_{\max}

$$\Delta M = \frac{570 r_0^2 V_z M_{\max}}{L^2 V_m}$$

Daraus wird klar, dass die Massenseparation direkt proportional zu M_{\max} ist, dies bedeutet, dass

$$\frac{M_{\max}}{\Delta M} = \frac{L^2 V_m}{570 r_0^2 V_z}$$

unabhängig von der RF-Frequenz ist.

apl.Prof. Dr. D.J. As

In der Praxis wird jedoch die optimale Auflösung nicht erreicht.

Die beschränkenden Parameter sind, dabei

- a) Fehlausrichtung der Stäbe
- b) Kontamination der Stäbe
- c) Verwendung von kreisförmigen Stäben um hyperbolische Felder zu approximieren

ad a) Ausheizen 300-350°C – mechanische Justierung

$$r_0 = 0.25 \text{ in } \pm 0.0005 \text{ in} \rightarrow \text{resolution} \sim 750$$
$$\Delta r/r = 0.0005/0.25 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ (d.h. } 2.76 \text{ mm}/5.52 \text{ } \mu\text{m)}$$

ad b) Kontamination (d.h. Aufbau elektrostatischer Ladungen)

Oberflächenladung verändern Felder
man muss auf Pumpsystem achten -> absolute Reinheit

ad c) Zylinderstäbe für Elektroden:

kreisförmige Elektroden (mit dem Radius r) mit einer quadratischen Anordnung sodass $r = 1.148 \cdot r_0$ ergeben die beste Annäherung an ein hyperpolisches Feld (Verschlechterung ~ Faktor 29)

Zum Schluss: Da das Quadrupolmassenfilter mehr von der „Wegstabilität“ als von der exakten Fokussiereigenschaft abhängt, ist die Auflösung nicht so kritisch von der Energie der Ionenstrahls abhängig.

→ Gasanalysator, Gasentladung, Atmosphären, SIMS