

Kapitel 7

Quadrupolmassenspektrometrie

7.1 Entwicklungsgeschichte

Anfang der 50er Jahre entwickelte Wolfgang Paul die Idee, dass elektrische und magnetische Multipolfelder Teilchen mit einem magnetischen oder elektrischen Dipolmoment in zwei Dimensionen fokussieren können. Linsen für Atom- und Molekülstrahlen wurden verwirklicht [Frie1951]. Die Frage: „Was geschieht, wenn man geladene Teilchen - Ionen oder Elektronen - in solche Multipolfelder injiziert?“¹ führte 1953 zur Entwicklung des Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) [Paul1953]. Es benutzt zur Massentrennung nicht nur die fokussierenden und defokussierenden Kräfte eines hochfrequenten elektrischen Quadrupolfeldes, sondern macht auch von den Stabilitätseigenschaften der Bewegung Gebrauch. Die theoretischen und experimentellen Entwicklungen des linearen QMS wurden von der Gruppe um Paul bestimmt [Paul1955]. Die *klassische* Veröffentlichung „*Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner*“ von Paul, Reinhard und von Zahn [Paul1958] bildete den vorläufigen Höhepunkt dieser Forschungsarbeiten. Durch Erweiterung der Methoden der zweidimensionalen Fokussierung auf drei Dimensionen konnten Ionenfallen, die der Speicherung von Ionen in einem räumlich begrenzten Bereich dienen, entwickelt werden [Fisc1958, Fisc1959, Ghos1995, Majo2004]. Wie Abb. 7.1 zeigt, führten die vorgenannten Arbeiten zur Verleihung des Nobelpreises 1989 an Wolfgang Paul (1913-1993), Universität Bonn, „für die Entwicklung der Ionenkäfigtechnik“.

Die Anwendungsmöglichkeiten und Eigenschaften der linearen Paulfalle bzw. des Quadrupols wurden nach 1958 in einer Reihe von theoretischen und experimentellen Arbeiten detailliert untersucht und publiziert, wie z.B. [Busc1961, Brub1961, Brub1964, Lee1971, Aust1992, Blau1997, Tito1998a, Tito1998b]. Besonders hervorzuheben sind die Arbeiten von Dawson, deren Resultate großteils in dem grundlegenden Werk und Lehrbuch: „*Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*“ [Daws1995] zusammengefasst sind. In jüngster Zeit führten dann vor allem Computersimulationen zu einem tieferen Einblick über die Ionenbewegung in der linearen Paulfalle [Munt1995, Reub1996, Blau1998b, Blau2000a]. Da die dreidimensionale Paulfalle lediglich eine Erweiterung der linearen Paulfalle darstellt und im Idealfall die Ionenbewegung in radialer und axialer Richtung als unabhängig voneinander betrachtet werden kann, werden in der Vorlesung die Grundlagen der Ionenbewegungen für den zwei- und dreidimensionalen Fall getrennt behandelt.

Allgemein erhält man eine elastische Bindung an eine Achse oder an einen Punkt im Raum, wenn eine zur Fallachse rücktreibende Kraft auf die Teilchen einwirkt:

$$\vec{F} \sim \vec{r}^n. \quad (7.1)$$

¹Entnommen aus dem Nobel-Vortrag von Wolfgang Paul am 12. Oktober 1989 in Stockholm.

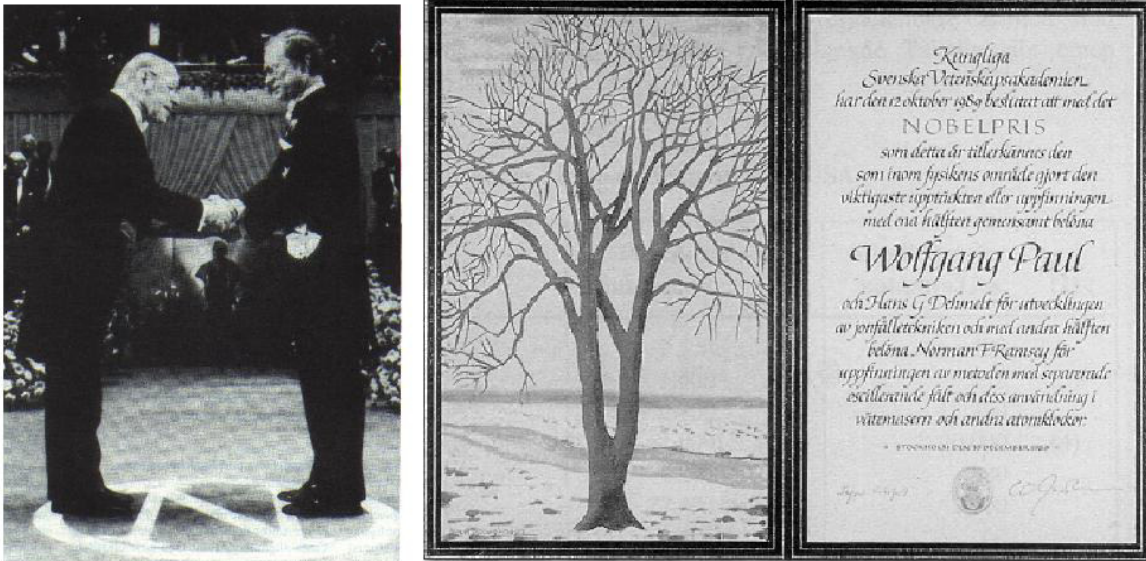


Abb. 7.1: Verleihung des Nobelpreises durch König Carl XVI. Gustav von Schweden und zugehörige Urkunde an Wolfgang Paul am 12. Oktober 1989. Aufnahme: Foto Klein, Bonn.

Mit der Festlegung auf $n = 1$, d.h. eine linear mit dem Abstand r ansteigende Kraft:

$$\vec{F} = -e \cdot \vec{\nabla} \Phi = -c \vec{r} \quad \text{mit} \quad c = \text{const.}, \quad (7.2)$$

folgt ein Potential $\Phi(x, y, z, t)$, das eine rein quadratische Abhängigkeit von den kartesischen Koordinaten x, y, z besitzt. Das Potential ist demnach von der Form

$$\boxed{\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_0(t) \cdot (ax^2 + by^2 + cz^2)} \quad . \quad (7.3)$$

Bei Vernachlässigung von Raumladungen in der Elektrodenanordnung liefert die Laplace-Gleichung $\Delta \Phi = 0$ die Bedingung $a + b + c = 0$. Die beiden einfachsten Möglichkeiten, diese zu erfüllen, sind:

1. $a = -b$ und $c = 0$; es resultiert das zweidimensionale Feld des Quadrupolmassenfilters bzw. der linearen Ionenfalle,
2. $a = b$ und $c = -2a$; es resultiert die dreidimensionale Konfiguration der Ionenfalle.

Die Ionenfalle wird zu einem späteren Zeitpunkt in der Vorlesung behandelt.

7.2 Die ideale lineare Paulfalle

In der linearen Paulfalle bewegen sich geladene Teilchen in einem hochfrequenten elektrischen Vierpolfeld, wobei die für die Stabilität der Ionenbahnen entscheidende Eigenschaft direkt die spezifische Ladung Ze/m ist. Der Betrag der aus dem quasistationären Wechselfeld des linearen Paulfalle resultierenden Feldstärke ist proportional dem Abstand r von der vorgegebenen z -Achse eines Koordinatensystems. Die Realisation eines *idealen* Vierpolfeldes erfolgt durch die Verwendung hyperbelförmiger Elektroden.

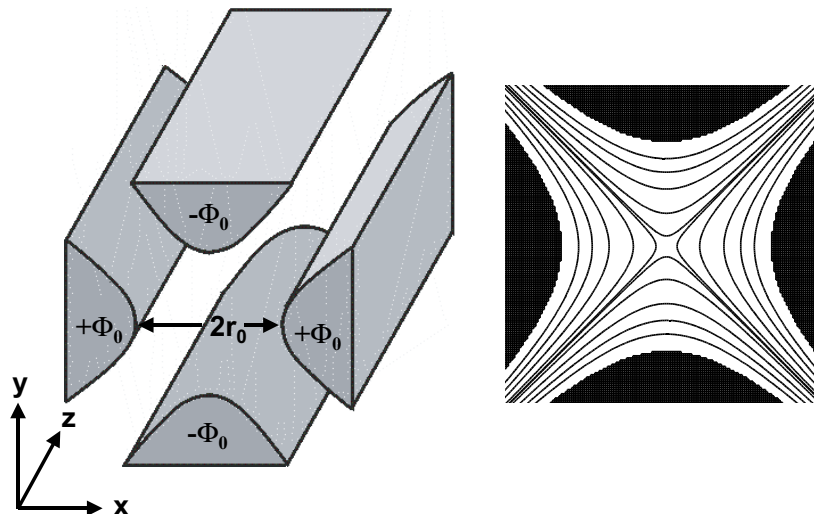


Abb. 7.2: Elektrodenanordnung der idealen, endlich großen linearen Paulfalle und Verlauf der Äquipotentiallinien, die eine vierzählige Symmetrie in Bezug auf die z -Achse aufweisen.

7.2.1 Hyperbolisches Quadrupolpotential

Bei Verwendung von vier hyperbolisch geformten Elektroden, die sich entlang der z -Achse erstrecken und mit der Wahl $a = -b = 1/r_0^2$ für das Potential der linearen Paulfalle folgt aus Gl. (7.3):

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_0(t) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} . \quad (7.4)$$

Dabei beträgt der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden felderzeugenden Elektroden $2r_0$. Legt man die Spannung $2\Phi_0$ an das Elektrodenpaar an, so ist das Potential auf den Elektroden $\pm\Phi_0$. Eine Darstellung der Elektrodenkonfiguration mit resultierenden Äquipotentiallinien ($x^2 - y^2 = \text{const.}$) zeigt Abb. 7.2. Aus Gl. (7.4) ergeben sich die Feldstärkekomponenten zu:

$$E_x = -\Phi_0 \cdot x/r_0^2, \quad E_y = \Phi_0 \cdot y/r_0^2, \quad E_z = 0 . \quad (7.5)$$

Schießt man die positiven Ionen in z -Richtung bei konstanter Spannung $+\Phi_0$ ein, so führen sie harmonische Schwingungen in der (x, z) -Ebene aus. Aufgrund des umgekehrten Vorzeichens für das Feld E_y wird ihre Amplitude in der y -Richtung exponentiell ansteigen, d.h. die resultierende Kraft ist in der (y, z) -Ebene defokussierend; die Teilchen stoßen gegen die Elektroden und gehen verloren. Durch Anlegen einer zusätzlichen periodischen Wechselspannung kann dieses Verhalten vermieden werden. Aufgrund des periodischen Wechsels des Vorzeichens der elektrischen Kraft erhält man in beiden Raumrichtungen alternierend Fokussierung und Defokussierung. Dies führt bei geeigneter Frequenz über das Prinzip der starken Fokussierung zu einer stabilen Ionenbahn. Ist die an die jeweils gegenüberliegenden Elektroden der Paulfalle angelegte Spannung Φ_0 durch eine Gleichspannung U und eine Wechselspannung V mit der Frequenz Ω

$$\Phi_0(t) = U + V \cdot \cos \Omega t \quad (7.6)$$

gegeben, so lautet das **ideale Quadrupolpotential**:

$$\Phi(\vec{r}, t) = (U + V \cdot \cos \Omega t) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} . \quad (7.7)$$

7.2.2 Bewegungsgleichungen in der idealen linearen Paulfalle

Betrachten wir im Folgenden ein einfach positiv geladenes Ion der Masse m im Quadrupolpotential (7.7). Aus der Differentialgleichung

$$m \ddot{\vec{r}} + e \vec{\nabla} \Phi(\vec{r}, t) = 0 \quad (7.8)$$

resultieren die Bewegungsgleichungen in x -, y -, und z -Richtung:

$$\ddot{x} + \frac{2e}{mr_0^2} \cdot (U + V \cdot \cos \Omega t) \cdot x = 0 \quad (7.9)$$

$$\ddot{y} - \frac{2e}{mr_0^2} \cdot (U + V \cdot \cos \Omega t) \cdot y = 0 \quad (7.10)$$

$$\ddot{z} = 0 . \quad (7.11)$$

Auf den ersten Blick würde man erwarten, dass der zeitabhängige Teil der Kraft im zeitlichen Mittel verschwindet, was in einem homogenen Feld auch der Fall ist. In einem inhomogenen, periodischen Feld wie dem Quadrupolfeld bleibt jedoch eine kleine mittlere Kraft übrig, die immer in Richtung des abnehmenden Feldes wirkt, also hier in Richtung der Mittelachse. Aus diesem Grund bleiben die Ionen unter geeigneten Bedingungen in radialer Richtung gespeichert, ohne die Elektroden zu berühren. Die Ionen führen nach Gl. (7.9) und (7.10) periodische Schwingungsbewegungen um die z -Achse aus, die durch eine periodisch sich verändernde Rückstellkraft hervorgerufen werden. Integration von Gl. (7.11) liefert $\dot{z} = const.$, d.h. die in z -Richtung eingeschossenen Ionen bewegen sich mit konstanter Geschwindigkeit in z -Richtung durch das Feld. Durch Einführung der dimensionslosen Transformationsparameter

$$a_x = -a_y = \frac{8eU}{mr_0^2 \Omega^2} , \quad q_x = -q_y = \frac{4eV}{mr_0^2 \Omega^2} , \quad \Omega t = 2\xi \quad (7.12)$$

erhält man aus Gl. (7.9) und (7.10) die **Mathieu'schen Differentialgleichungen**:

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} + (a_x + 2q_x \cdot \cos 2\xi) \cdot x = 0 , \quad (7.13)$$

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} - (a_y + 2q_y \cdot \cos 2\xi) \cdot y = 0 . \quad (7.14)$$

Dabei gibt $a/4$ das Verhältnis von potentieller Energie eU im Gleichspannungsfeld zu kinetischer Energie $mv^2/2 = mr_0^2 \Omega^2/2$ der Schwingung mit Amplitude r_0 und $q/2$ das Verhältnis von E_{pot} im Wechselfeld zu E_{kin} an.

Das Verhalten der Ionen ergibt sich aus den Eigenschaften der Lösungen der Schwingungsgleichungen (7.13) und (7.14) mit periodischen Koeffizienten. Beide Bewegungskomponenten gehorchen der gleichen Differentialgleichung, so dass es genügt, die Mathieu'sche Differentialgleichung in der Normalform

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cdot \cos 2\xi) \cdot u = 0 \quad \text{mit} \quad u = x, y \quad (7.15)$$

zu betrachten [McLa1947, Meix1954]. Alle Lösungen lassen sich als Linearkombination zweier linear unabhängiger Lösungen in einer Fourierreihe der Form

$$u(\xi) = \alpha_I \cdot e^{\mu_u \xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s,u} e^{2is\xi} + \alpha_{II} \cdot e^{-\mu_u \xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s,u} e^{-2is\xi} \quad (7.16)$$

darstellen. Mit Hilfe der Euler'schen Gleichung ($e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x$) und dem **charakteristischen Exponenten** $\mu_u = i\beta_u$ kann die allgemeine Lösung der Mathieuschen Differentialgleichung (7.16) zu

$$u(\xi) = A \cdot \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s,u} \cos[(2s + \beta_u)\xi] + B \cdot \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s,u} \sin[(2s + \beta_u)\xi] \quad (7.17)$$

umgeschrieben werden, wobei die Koeffizienten $A := \alpha_I + \alpha_{II}$ und $B := i(\alpha_I - \alpha_{II})$ durch die Anfangsbedingungen [$u(\xi = 0)$, $\dot{u}(\xi = 0)$] bestimmt sind. Die Konstante β_u wird durch die Transformationsparameter a_u und q_u in einer Kettenbruchgleichung festgelegt:

$$\begin{aligned} \beta_u^2 = a_u + & \frac{q_u^2}{(2+\beta_u)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(4+\beta_u)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(6+\beta_u)^2 - a_u - \dots}}} \\ & + \frac{q_u^2}{(2-\beta_u)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(4-\beta_u)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(6-\beta_u)^2 - a_u - \dots}}} . \end{aligned} \quad (7.18)$$

Die Koeffizienten $c_{2s,u}$ der Reihenentwicklung (7.16) und (7.17) hängen ebenfalls nur vom **Arbeitspunkt** (a_u , q_u) und nicht von den Anfangsbedingungen ab und können über Rekursionsformeln berechnet werden [Marc1989]. Wegen

$$\lim_{s \rightarrow \pm\infty} |c_{2s,u}|^{\frac{1}{|s|}} = 0 \quad (7.19)$$

konvergieren sie für große $|s|$ schnell gegen Null.

7.2.3 Stabilitätsdiagramme und Massenaufösungsvermögen

Die Mathieu-Gleichung (7.15) hat zwei Klassen von Lösungen:

- *Stabile* Bewegung: die Ionen schwingen mit begrenzter Amplitude in x - und y -Richtung und durchqueren das Quadrupolfeld in z -Richtung, ohne an die Elektroden zu stoßen; $u(\xi)$ bleibt für $\xi \rightarrow \infty$ beschränkt;
- *Instabile* Bewegung: die Schwingungsamplituden in x - oder in y -Richtung wachsen exponentiell an, so dass die Teilchen von den Elektroden weggefangen werden ehe sie das Ende des Quadrupols erreichen; $u(\xi)$ wächst für $\xi \rightarrow \infty$ über alle Grenzen.

Der Lösungstyp ist nach Gl. (7.16) bzw. (7.17) eindeutig durch μ_u bzw. β_u bestimmt, d.h. ob Stabilität besteht, hängt nur von den Parametern a_u und q_u ab, dagegen **nicht** von den Anfangsbedingungen der Ionenbewegung, z.B. ihrer Geschwindigkeit und ihrem Ort. Für komplexe μ_u ist die Lösung instabil, wenn $\alpha_I \neq 0$ ist. Falls μ_u reell und $\mu_u \neq 0$ ist, wächst einer der beiden Terme $e^{\mu_u \xi}$ oder $e^{-\mu_u \xi}$ uneingeschränkt; die Lösungen sind ebenfalls instabil. Es zeigt sich also, dass die Lösungen (7.17) nur dann periodisch und stabil sind sowie die Amplituden der Ionenbewegung beschränkt, wenn β_u *reell* und *nicht ganzzahlig* ist. Die Lösungen mit ganzzahligem

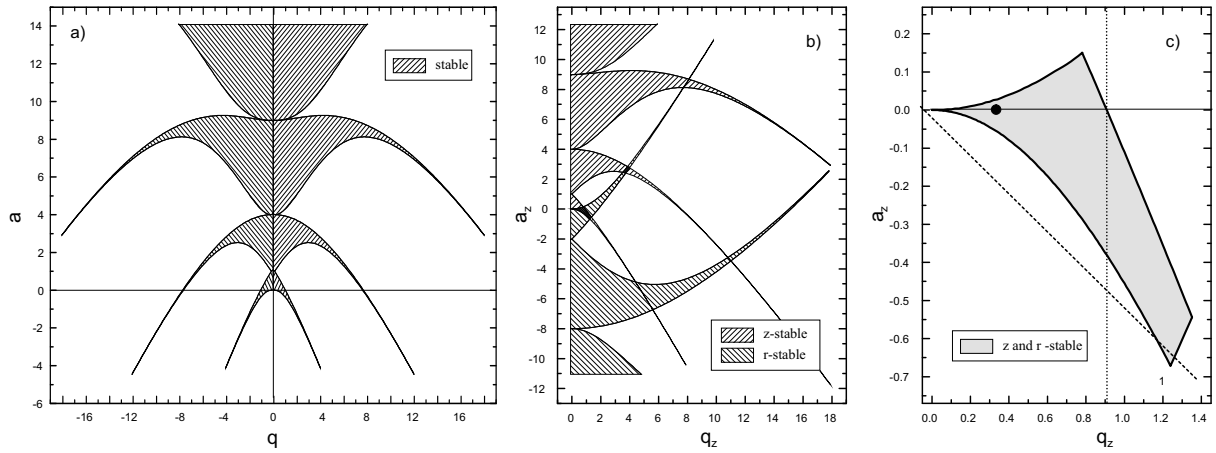


Abb. 7.3: (a) Bereiche stabiler Lösungen der Mathieu'schen Differentialgleichung. (b) Bereiche stabiler Lösungen für die axiale und radiale Bewegung der Ionen in der Paulfalle. (c) Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. (b). Der Punkt kennzeichnet einen möglichen Arbeitspunkt. Die Linie stellt eine Arbeitsgerade dar für welche die Paulfalle als Massenfilter betrieben wird. Weitere Erläuterungen im Text.

β_u heißen **Mathieu'sche Funktionen** und bilden die Grenze zwischen Stabilität und Instabilität. Trägt man in einem Koordinatensystem mit den Achsen a_u und q_u die Bereiche stabiler und instabiler Lösungen ein, so erhält man das in Abb. 7.3 dargestellte **Stabilitätsdiagramm** der Mathieu'schen Differentialgleichung. Die schattierten Bereiche repräsentieren dabei stabile Lösungen; sie müssen aufgrund der Unabhängigkeit der Lösungen von Gl. (7.15) vom Vorzeichen des q_u -Parameters symmetrisch zur a_u -Achse sein. Da die Ionenbewegung nur dann stabil ist, wenn sich für beide Bewegungskomponenten (x, y) stabile Bahnen ergeben, müssen beide Arbeitspunkte (a_x, q_x) und (a_y, q_y) im stabilen Bereich liegen. Nach Gl. (7.12) gilt $a_x = -a_y$ und $q_x = -q_y$. Daher fallen bei Spiegelung der (a_u, q_u) -Ebene an der a_u - und q_u -Achse die beiden Arbeitspunkte $a = a_x = -a_y$ und $q = q_x = -q_y$ zusammen. Infolgedessen erhält man die überlappenden Gebiete der (x, y) -Stabilität. Die ersten drei stabile Bereiche für eine lineare Paulfalle bzw. einen Quadrupolmassenfilter sind in Abb. 7.4(A) mit I, II und III beschriftet.² Die Grenzen der jeweiligen Stabilitätsbereiche sind durch die Mathieu'schen Funktionen der ganzzahligen charakteristischen Exponenten β_u gegeben, die auch **charakteristische Kurven** genannt werden. Sie können durch Potenzreihenentwicklung von Gl. (7.18) um $q_u^2 = 0$ berechnet werden [Blau1997]. Für den in der Praxis relevanten ersten Stabilitätsbereich einer linearen Paulfalle gilt $0 \leq \beta_u \leq 1$. Er ist in Abb. 7.4(B) vergrößert dargestellt. Ein Ion bleibt nur dann auf einer stabile Bahn, wenn sein zugehöriger Arbeitspunkt (a_u, q_u) innerhalb des dreieckigen Gebietes liegt, dessen Spitze durch

$$(a_0, q_0) = (0.237, 0.706) \quad (7.20)$$

gegeben ist. Da die höheren Stabilitätsbereiche II und III mit Mathieu-Parametern $(a_u, q_u)_{II} \approx (0.02, 7.57)$ und $(a_u, q_u)_{III} \approx (3, 3)$ in der Praxis nur eine untergeordnete Rolle spielen, soll hier nicht weiter auf sie eingegangen werden; näheres dazu findet man in [Daws1995] und [Du1999]. Die mathematischen Grenzen $\beta_y = 0$ und $\beta_x = 1$ des 1. Stabilitätsbereiches sind als rein theoretisch anzusehen. Für eine lineare Paulfalle bzw. realen Quadrupolmassenfilter endlicher Größe

²Die Reihenfolge der Stabilitätsbereiche entspricht der Notation von [Daws1995]. Andere Autoren verwenden teilweise eine abweichende Notation.

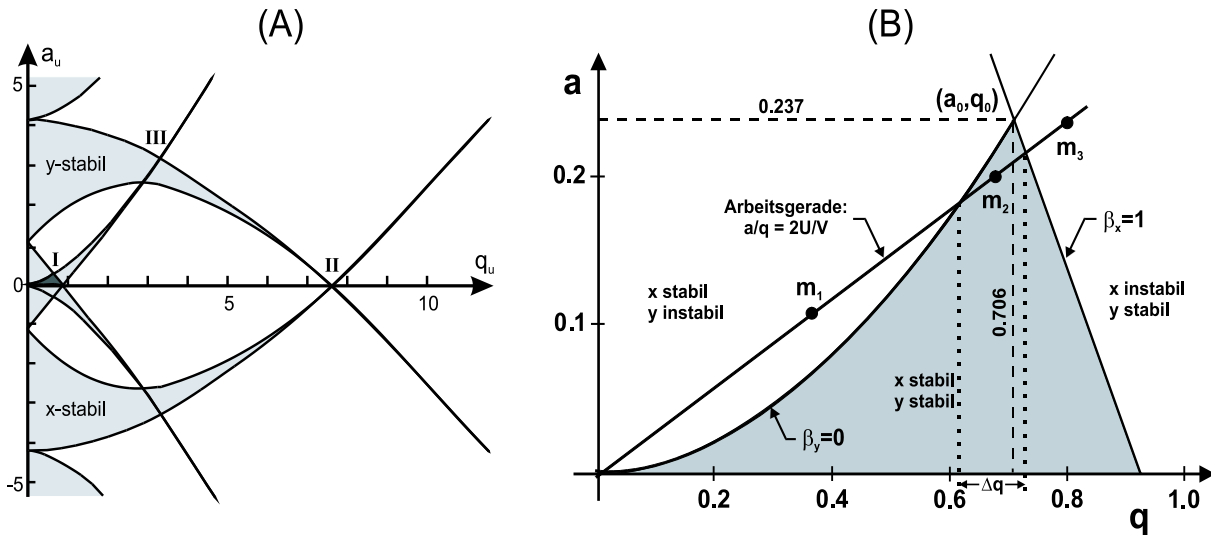


Abb. 7.4: (A) Die Stabilitätsbereiche (schattiert) der linearen Paulfalle bzw. des Quadrupolmassenfilters. (B) Ausschnitt I aus (A): Der erste Bereich gleichzeitiger Stabilität in x - und y -Richtung. Weitere Erläuterungen im Text.

müssen die Grenzen des *realen* Stabilitätsbereiches zwingend *innerhalb* dieses Gebietes liegen, da die Ionenbahnen noch zusätzlich durch weitere Bedingungen, wie etwa den endlichen Abstand der Elektroden, eingeschränkt werden (siehe Kap. 7.3.2).

Bei einer vorgegebenen Wahl der Spannungen U , V sowie festen Werten für r_0 und Ω liegen gemäß Gl. (7.12) alle Massen m auf einer **Arbeitsgeraden** $a_u/q_u = 2U/V = \text{const.}$ (siehe Abb. 7.4(B)), die nicht von der Masse und Ladung des eingeschossenen Ions, sondern nur vom Verhältnis der Gleichspannungs- und Wechselspannungsamplitude U/V abhängt. Legt man die Arbeitsgerade mit konstantem a_u/q_u einer linearen Paulfalle durch den Nullpunkt des (a_u, q_u) -Diagramms, so definieren die Schnittpunkte der Arbeitsgeraden mit den Begrenzungslinien $\beta_y = 0$ und $\beta_x = 1$ des Stabilitätsdreiecks ein Intervall $[q_1, q_2]$, welchem mit der Transformationsgleichung (7.12) eindeutig ein Massenintervall Δm zugeordnet werden kann. Nur die darin enthaltenen Ionenmassen gelangen auf stabilen Bahnen durch das Spektrometer (in dem gewählten Beispiel die Masse m_2). Die anderen Ionenmassen werden gegen die Quadrupolstäbe beschleunigt oder lateral aus dem Feld geworfen. Zu schwere Ionen (m_1) sind x -stabil und y -instabil, während zu leichte Ionen (m_3) x -instabil und y -stabil sind. Eine Vergrößerung der Steigung der Arbeitsgeraden bewirkt eine Annäherung an die Spitze des Stabilitätsdreiecks; der Massenbereich Δm wird schmaler und nähert sich $\Delta m = 0$. Im Extremfall $U/V = a_0/(2q_0) \approx 0.168$ ist der Quadrupol-Massenfilter nur noch für Ionen einer exakt bestimmten Masse durchlässig bzw. die lineare Paulfalle speichert nur noch eine bestimmte Masse.

In der Nähe der Spitze des Stabilitätsdreiecks lässt sich das **theoretische Massenauflösungsvermögen** $\mathfrak{R} = m/\Delta m$ aus den beiden Schnittpunkten der Arbeitsgeraden mit den Randkurven des stabilen Bereiches als Funktion des Quotienten U/V berechnen:

$$\mathfrak{R} \approx \frac{0.126}{0.16784 - U/V} = \frac{0.126}{(0.16784 - \gamma) + \delta/V} \quad (7.21)$$

Die Auflösung kann über den Quotienten U/V , d.h. über die Steigung der Arbeitsgeraden gemessen in Bruchteilen von $0.16784 = a_0/2q_0$, variiert werden. Experimentell wird dies gewöhnlich durch Anpassung der Beziehung $U = \gamma V - \delta$ erreicht. Dabei bestimmt der Arbeitsparameter γ die Auflösung. Der Parameter δ ist ein zusätzlicher Gleichspannungsoffset.

Für $\delta=0$ wird eine konstante Auflösung \mathfrak{R} des Massenfilters garantiert. Mit der Wahl $\gamma=0.16784$ und $\delta \neq 0$ ist die Auflösung \mathfrak{R} proportional zur Wechselspannung V und somit auch proportional zur Ionenmasse m . Dies ist die Bedingung für einen konstanten Δm Modus, bei dem die Breite des transmittierten Massenbereichs konstant und unabhängig von der Masse ist. Die Beziehung (7.21) wurde unter der Voraussetzung hergeleitet, dass das Quadrupolfeld in z -Richtung unendlich lang ist, denn nur für $t \rightarrow \infty$ streben die instabilen Ionenbahnen gegen ∞ . In der Praxis genügt es zu verlangen, dass die Ionen eine bestimmte Anzahl n von Hochfrequenzperioden im Massenfilter bzw. in der Paulfalle der Länge L ausführen, die groß genug ist, um die Amplituden instabiler Bahnen so weit aufzuschaukeln, dass die Ionen schließlich auf die Elektroden treffen und weggefangen werden. Die Frequenz des Wechselfeldes bzw. die Länge der linearen Paulfalle muss also gewährleisten, dass die Verweilzeit der Ionen im Feld sehr viel größer ist als die Dauer einer Hochfrequenzperiode.

Durch Umformung der Transformationsgleichungen (7.12) zu

$$U = \frac{a_x m^2 r_0^2 \Omega^2}{8e} = -\frac{a_y m r_0^2 \Omega^2}{8e}, \quad V = \frac{q_x m r_0^2 \Omega^2}{4e} = -\frac{q_y m r_0^2 \Omega^2}{4e} \quad (7.22)$$

wird die Wirkungsweise des Quadrupols als Massenspektrometer deutlich. Bei konstantem r_0 und Ω erhält man durch Einsetzen der einzelnen Ionenmassen aus dem (a_u, q_u) -Stabilitätsdiagramm die Stabilitätsdiagramme für die einzelnen Massen im (U, V) -Raum.

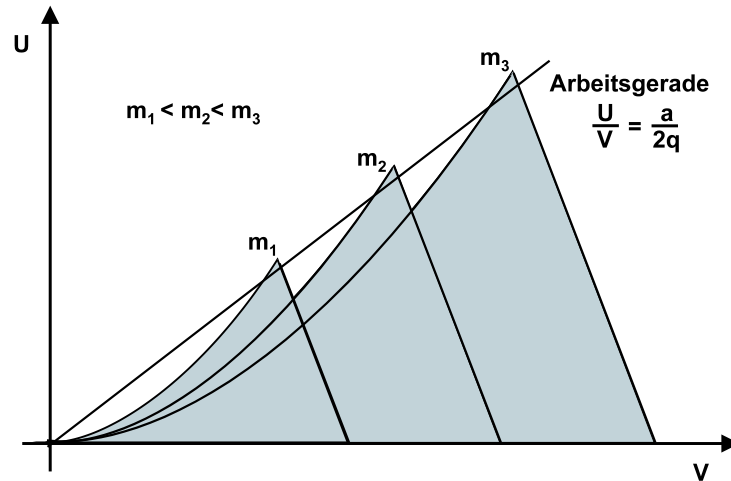


Abb. 7.5: Die in den (U, V) -Raum transformierten Stabilitätsdiagramme 1. Ordnung für die Massen $m_1 < m_2 < m_3$.

Wie Abb. 7.5 verdeutlicht, entsprechen die Stabilitätsdiagramme für die Massen $m_1 < m_2 < m_3$ der Form nach demjenigen im (a_u, q_u) -Raum, sind aber nach Gl. (7.22) mit massengewichteten Faktoren gestreckt. Ändert man die an den Elektroden liegenden Spannungen U und V gleichzeitig und proportional, d.h. a_u/q_u bleibt konstant, so bewegt man sich entlang der Arbeitsgeraden und bringt Ionen immer größer werdender Masse nacheinander in den stabilen Bereich. Es resultiert ein **massenaufgelöstes Spektrum**.

Auf der V -Achse, d.h. für $U=0$, wird der Massenfilter bzw. die lineare Paulfalle im „*rf-only*“ Modus betrieben [Daws1985]. Es liegt Stabilität für $0 < q_u < q_{\max} = 0.92$ vor (siehe Abb. 7.4(B)). Daraus folgt, dass sich alle Ionen mit Masse $\frac{4eV}{q_u r_0^2 \Omega^2} < m < \infty$ auf stabilen Bahnen bewegen. In diesem Falle wirkt das Quadrupolfeld wie ein Hochpass-Massenfilter. Man erhält

ein **integrales Spektrum**, da jeweils an den Schnittpunkten der Stabilitätsdreiecke mit der Abszisse die Beträge der leichteren, aber stetig ansteigenden Massen weggeschnitten werden.

7.2.4 Frequenzspektrum der Lösungen und Ionenflugbahnen

Aus der allgemeinen Lösung der Mathieu'schen Differentialgleichung (7.17) folgt, dass die Bahnen aller Ionen gleicher Masse sich nur in den Konstanten A und B entsprechend den verschiedenen Anfangsbedingungen u_0 , \dot{u}_0 und Ωt_0 unterscheiden. Daraus ergibt sich das Frequenzspektrum der Ionenbewegung für einen festen Arbeitspunkt (a_u, q_u) unter Verwendung von $\Omega t = 2\xi$ zu:

$$\omega_{s,u} = |2s + \beta_u| \frac{\Omega}{2} \quad s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad u = x, y \quad . \quad (7.23)$$

Wegen der Konvergenz der Koeffizienten $c_{2s,u}$ nach Gl. (7.19) für große $|s|$ nehmen die Anteile der höheren Frequenzen rasch ab. Es ist zu betonen, dass Ionen unterschiedlicher Masse verschiedene Arbeitspunkte im Stabilitätsdiagramm und folglich verschiedene Koeffizienten $c_{2s,u}$ und β_u haben. Die Frequenzspektren ihrer Bewegung, insbesondere die Grundfrequenz

$$\omega_{0,u} = \beta_u \frac{\Omega}{2} \quad \text{für} \quad s = 0 \quad , \quad (7.24)$$

sind verschieden.

Zur Beschreibung der Ionenbewegung im Quadrupolmassenfilter bzw. in der linearen Paulfalle ist es am einfachsten, die beiden Spezialfälle mit den Arbeitspunkten nahe des Koordinatenursprungs und nahe der Stabilitätsspitze näher zu betrachten. Für den ersten Fall $\beta_u^2 \ll 1$ kann die Kettenbruchgleichung (7.18) zu

$$\beta_u^2 = a_u + \frac{q_u^2}{2} \quad \text{für} \quad |a_u| \ll q_u \ll 1 \quad (7.25)$$

genähert werden. Diese Näherung wird häufig bei Ionenfallen angewendet und **adiabatische Näherung** genannt. Es genügt, die Koeffizienten $c_{2s,u}$ mit $s = 0, \pm 1$ zu betrachten, für die in der Näherung (7.25) eine einfache Formel angegeben werden kann:

$$c_{2,u} = c_{-2,u} = -\frac{q_u}{4} c_{0,u} \quad . \quad (7.26)$$

Die allgemeine Lösung der Mathieu'schen Differentialgleichung lautet demnach:

$$u(t) = c_{0,u} \sqrt{A^2 + B^2} \cdot \left[1 - \frac{q_u}{2} \cos \Omega t \right] \cos \left(\frac{\beta_u}{2} \Omega t - \varphi \right) \quad (7.27)$$

$$\text{mit} \quad \varphi = \arctan \left(\frac{A^2 - B^2}{A^2 + B^2} \right) \quad . \quad (7.28)$$

Sie setzt sich aus zwei überlagerten Bewegungen zusammen:

1. der **Makrobewegung**, einer langsamen Schwingung mit der Frequenz $\omega_u = \frac{\beta_u}{2} \Omega$, und
2. der **Mikrobewegung**, einer schnellen Schwingung mit der Führungsfeldfrequenz Ω , deren Amplitude $(\frac{1}{2}q_u)$ jedoch klein ist gegen die der ersten Bewegung.

Aus der Harmonizität der Schwingung folgt der Ansatz, die Bewegung der Ionen über ein **effektives statisches Pseudopotential** darzustellen, wobei man ausgehend von den Mathieschen Differentialgleichungen (7.15) die Bewegung in einen Anteil niedrigerer und einen höherer (getrieben durch das Führungsfeld) Frequenz aufteilt. Dadurch lassen sich die Gleichungen lösen und man erhält die Bewegung eines harmonischen Oszillators mit den Säkularfrequenzen

$$\omega_x = \frac{\Omega}{2} \sqrt{\frac{q_u^2}{2} - a_u} \quad \text{und} \quad \omega_y = \frac{\Omega}{2} \sqrt{\frac{q_u^2}{2} + a_u} \quad (7.29)$$

in einem Pseudopotential der Tiefe

$$D_x = \frac{1}{2} m r_0 \omega_x^2 = \frac{e^2 V^2}{4 m r_0^2 \Omega^2} + \frac{eU}{2} \quad (7.30)$$

bzw. analog

$$D_y = \frac{1}{2} m r_0 \omega_y^2 = \frac{e^2 V^2}{4 m r_0^2 \Omega^2} - \frac{eU}{2} . \quad (7.31)$$

Der zweite Spezialfall nahe der Spitze des Stabilitätsdreiecks bei $\beta_x \approx 1$ und $\beta_y \approx 0$ (siehe Abb. 7.4(B)) ist vor allem für den Quadrupol-Massenfilter mit hohem Auflösungsvermögen $m/\Delta m$ relevant. Die stabilen und instabilen Ionenbewegungen, die für den hyperbolischen Quadrupol-Massenfilter endlicher Ausdehnung resultieren, sollen anhand von Flugbahnsimulationen diskutiert werden. Abb. 7.6 zeigt typische aus diesem Spezialfall resultierende Flugbahnen eines „stabilen“³ Ions der Masse m_2 (A), eines „instabilen“, zu leichten Ions der Masse $m_1 < m_2$ (B) sowie eines „instabilen“, zu schweren Ions der Masse $m_3 > m_2$ (C) in der (x, z) -Ebene (oben) und (y, z) -Ebene (unten). Der Ioneneintritt in den Massenfilter erfolgte jeweils parallel zur z -Achse. Man beachte die unterschiedlichen Achsenskalierungen für die einzelnen Projektionen. Die Frequenzen der jeweiligen Bewegung können Gl. (7.23) entnommen werden. Aus der Gleichung für das Potential in der Nähe der z -Achse folgt, dass die Komponenten der elektrischen Feldstärke (7.5) in der x - und y -Richtung jeweils der Koordinate x bzw. y proportional und unabhängig von der anderen Koordinate sind. Für positive Ionen wirkt das reine Gleichspannungsfeld nach Gl. (7.9) in der x -Richtung fokussierend, sie werden anfänglich zur Achse beschleunigt (Abb. 7.6(A), oben). Die Ionen führen ohne ein Wechselfeld stabile harmonische Schwingungen aus. Durch das Hinzufügen einer Wechselspannung V wird die Ionenbewegung ähnlich der eines Schwingungssystems, das ganz in der Nähe seiner Resonanzfrequenz angeregt wird [Brub1961]. Die Amplitude erreicht nach wenigen Schwingungen den bis zu 15fachen Anfangswert und klingt dann wieder ab; der Verlauf ist periodisch. Die Schwingungsfrequenz in der x -Richtung: $\omega_{0,x} = \frac{\beta_x}{2} \Omega \approx \frac{1}{2} \Omega$ ist etwa halb so groß wie die angelegte Wechselspannungsfrequenz Ω .

In der y -Richtung wirkt gemäß Gl. (7.10) das reine Gleichspannungsfeld auf positive Ionen defokussierend (Abb. 7.6(A), unten). Für achsennahe Eintrittsorte erfahren die Ionen zu Beginn nach außen gerichtete, defokussierende Kräfte, die jedoch mit wachsender Auslenkung für stabile Ionenflugbahnen durch die zunehmende Wirkung des Wechselfeldes rückläufig gemacht werden. Das Ion erreicht wieder die z -Achse. Durch die Differenz der entgegengesetzt wirkenden Beschleunigung des Gleich- und Wechselfeldes wird die mittlere zeitliche Bahn des Ions bestimmt. Die resultierende Beschleunigung ist proportional zur Auslenkung des Ions, d.h. die Bewegung ist harmonisch. Wie für die x -Ionenbewegung beträgt auch hier die Maximalamplitude etwa das 15fache des Anfangswertes. Wegen $\beta_y \approx 0$ setzt sich die y -Ionenbewegung

³Die Begriffe „stabile“ bzw. „instabile“ Ionen werden hier als vereinfachte Bezeichnungen für Ionen mit stabilen (beschränkte Maximalamplitude) bzw. instabilen (unbeschränkte Maximalamplitude) Flugbahnen verwendet.

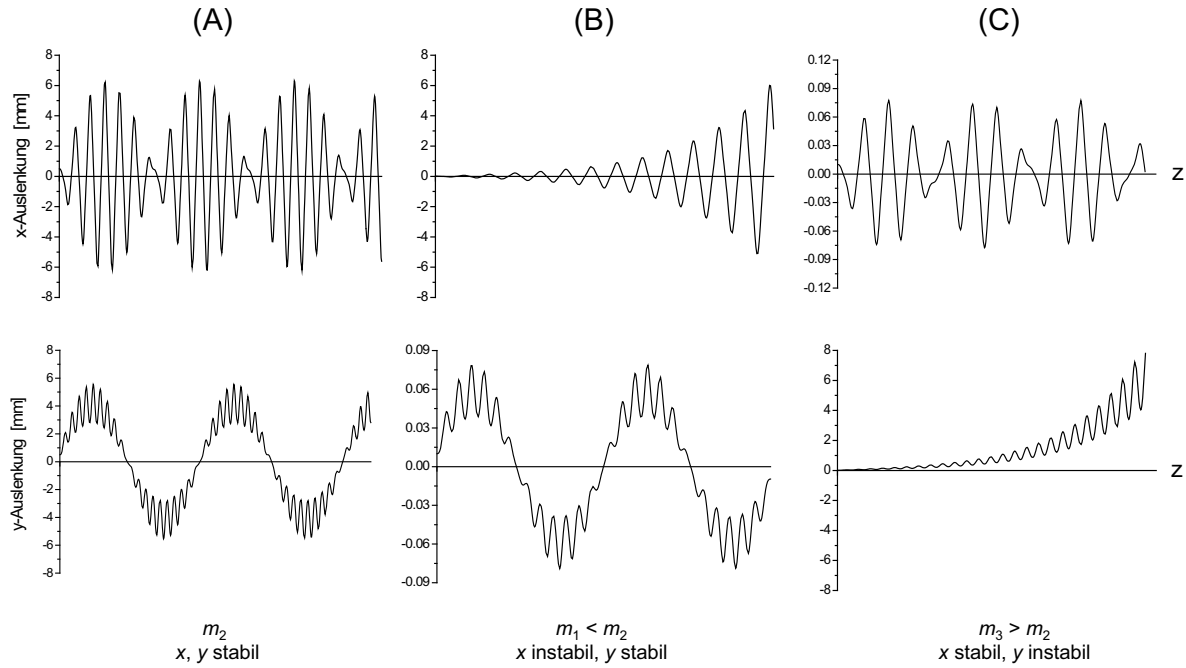


Abb. 7.6: Flugbahn eines stabilen Ions der Masse m_2 (A), eines instabilen, zu leichten Ions der Masse $m_1 < m_2$ (B) sowie eines instabilen, zu schweren Ions der Masse $m_3 > m_2$ (C). Darstellung jeweils in der (x, z) - und (y, z) -Ebene.

im Wechselfeld nach Gl. (7.23) und (7.27) aus einer **Makroschwingung**, mit der langsamen Frequenz $\omega_{0,y} = \frac{\beta_y}{2}\Omega$, und einer schnelleren etwa synchron mit der Frequenz Ω der Wechselfeldspannung erfolgenden **Mikroschwingung**, mit der Frequenz $\omega_{1,y} = \left(1 + \frac{\beta_y}{2}\right)\Omega$, zusammen. Zusätzlich treten die Frequenzen der höheren Entwicklungsterme mit $s > 1$ auf, jedoch mit deutlich kleineren Amplituden; sie sind in Abb. 7.6 nicht sichtbar.

Zu leichte Ionen mit $m_1 < m_2$ führen aufgrund zu starker defokussierender Kräfte in der x -Richtung eine instabile Bewegung aus (Abb. 7.6(B), oben), d.h. ihre Schwingungsamplitude schaukelt sich in der (x, z) -Ebene exponentiell auf, bis sie von den Elektroden weggefangen werden. In der (y, z) -Ebene verläuft die Schwingungsbewegung stabil (Abb. 7.6(B), unten). Für zu schwere Ionen mit $m_3 > m_2$ ist der Effekt gerade umgekehrt (Abb. 7.6(C)). Entlang einer Arbeitsgeraden sind Ionen mit (a_u, q_u) -Parametern außerhalb des Stabilitätsdreiecks also immer nur in einer Koordinate instabil, während die Ionenbewegung für die andere Koordinate stabil verläuft.

7.3 Die reale lineare Paulfalle

Gegenüber der im vorangegangenen Abschnitt diskutierten idealisierten Paulfalle besitzt die reale lineare Paulfalle, wie sie in Abb. 7.7 dargestellt ist, eine Reihe von *Unvollkommenheiten*, die Abweichungen von der idealen Potentialverteilung hervorrufen und dadurch die Ionenbewegung beeinflussen. Darin eingeschlossen sind die endliche Dimensionierung, die Näherung

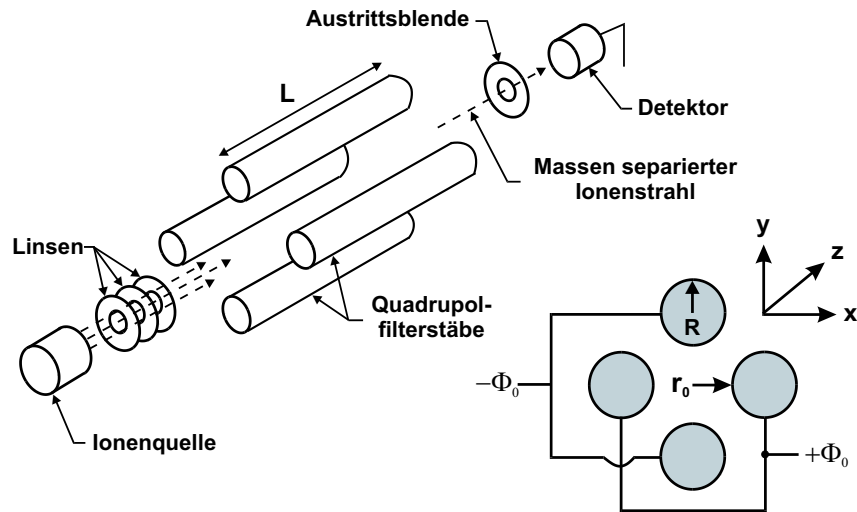


Abb. 7.7: Schematische Darstellung eines realen Quadrupol-Massenfilters bzw. linearen Paulfalle mit runder Stabgeometrie. Die Einlage kennzeichnet die Polarität des Potentials Φ_0 in Bezug zu den kartesischen Koordinaten x und y , den freien Feldradius r_0 und den Stabradius R .

hyperbolischer Äquipotentialflächen durch kreisrunde Stäbe als Elektroden sowie Herstellungs- und Justagefehler. Es ist daher zwingend notwendig, auch bzw. gerade die reale lineare Paulfalle bzw. den realen Massenfilter zu betrachten. Einige mögliche Elektrodenkonfigurationen für Radiofrequenzionenfallen können Abb. 7.8 entnommen werden.

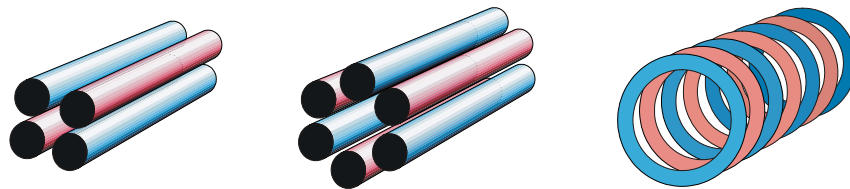


Abb. 7.8: Mögliche Elektrodenkonfigurationen für Radiofrequenzionenfallen.

Im Folgenden werden zunächst die Abweichungen vom idealen Quadrupolpotential durch die Verwendung runder Stäbe endlicher Länge und deren Auswirkungen auf die Bewegungsgleichungen und die maximal erreichbare Auflösung diskutiert. Anschließend wird auf die Beschränkung der maximalen Schwingungsamplitude durch den endlichen Abstand der Elektroden eingegangen. Weitere Abweichungen wie z.B. Justagefehler der Stabelektroden, Potentialschwankungen, Raumladungseffekte und Einwirkungen äußerer elektrischer und magnetischer Felder seien hier zwar erwähnt, werden aber nicht im Detail betrachtet.

7.3.1 Potentialbeschreibung und Bewegungsgleichungen bei runder Stabgeometrie

Elektroden mit hyperbolischem Querschnitt zur Erzeugung eines echten Quadrupolpotentials, wie es der Mathieu'schen Differentialgleichung (7.15) zugrunde liegt, werden erst seit wenigen Jahren in Quadrupol-Massenfiltern eingesetzt. Auch die linearen Paulfallen sind zumeist aus runden Stäben aufgebaut. Die resultierenden Abweichungen vom idealen Feldverlauf machen

sich vor allem dann bemerkbar, wenn Resonanzeffekte auftreten, bei denen die Einwirkungen kleiner Störungen sich zeitlich akkumulieren. Bei bestimmten (a_u, q_u) -Werten innerhalb des Stabilitätsdreiecks kommt es zu instabilen Ionenbewegungen, die zu Transmissionseinbußen führen. Diesen Effekt bezeichnet man als **nichtlineare Resonanzen** [Busc1961, Daws1969, Daws1995], wobei die nichtlinearen Terme zu resonanter Anregung von Schwingungen mit großen bzw. unbeschränkten Amplituden führen. Eine Vielzahl von Studien wurden dazu in der dreidimensionalen Ionenfalle durchgeführt, da die nichtlinearen Resonanzen zu einem rapiden Verlust gespeicherter Ionen führen können [Wang1994, Fran1995, Wert1996]. Die allgemeinen Resonanzbedingungen für nichtlineare Terme in der linearen Paulfalle werden im Folgenden hergeleitet.

Die Potentialverteilung in der (x, z) -Ebene eines Quadrupols bzw. einer linearen Paulfalle mit runden Stäben kann als eine unendliche Multipolentwicklung ausgedrückt werden [Busc1961], die ebenfalls die Laplace-Gleichung erfüllt. In Zylinderkoordinaten gilt:

$$\Phi(r, t) = [U + V \cos(\omega t)] \cdot \sum_{m=0}^{\infty} C_m \left(\frac{r}{r_0} \right)^m \cos(m\theta) \quad (7.32)$$

mit $\theta = \arctan(y/x)$. Terme mit r^{-m} treten nicht auf, da die Bedingung $\Phi(r, t) = 0$ auf der Achse erfüllt sein muss. Die Entwicklungskoeffizienten C_m können als Funktion des Elektrodenradius numerisch ermittelt werden [Deni1971]. Im Falle einer perfekten vierfach-Symmetrie, bei der alle vier Stäbe den identischen Radius R haben und präzise im Abstand r_0 von der z -Achse angebracht sind, dreht sich das Vorzeichen des Potentials um, wenn sich θ um $\pm\pi/2$ ändert. Demzufolge muss die Bedingung

$$\cos\left(m\frac{\pi}{2}\right) = -1 \quad (7.33)$$

erfüllt werden. Dies impliziert, dass der Ausdruck für das Potential (7.32) nur die Terme mit $m = 2, 6, 10, 14, \dots, 2(2n+1), \dots$ annehmen kann. In allgemeiner Form folgt:

$$\Phi(r, t) = [U + V \cos(\omega t)] \cdot \sum_{n=0}^{\infty} C_n \left(\frac{r}{r_0} \right)^{2(2n+1)} \times \cos[2(2n+1)\theta] \quad (7.34)$$

Der erste Term ($n=0$) in dieser Multipolentwicklung ist der Quadrupolterm, der zweite ($n=1$) wird als Duodekapolterm, der dritte ($n=2$) als 20-Pol-Term, usw. bezeichnet. Für den Spezialfall hyperbolischer Stäbe bleibt nur der erste Term übrig. Es resultiert die Mathieu'sche Differentialgleichung in der Normalform (7.15). Aufgrund der (r/r_0) -Abhängigkeit werden die Terme höherer Ordnung erst in der Nähe der Quadrupolstäbe, d.h. im äußeren Feldbereich, relevant und können zu einer messbaren Abweichung vom idealen Quadrupolpotential führen. Für die Herleitung der Bewegungsgleichungen muss die Beziehung (7.34) differenziert werden. In rechtwinkligen kartesischen Koordinaten lauten die Lösungen [Blau1998b]:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x}{d\xi^2} &= -[a + 2q \cos(2\xi)] \cdot \sum_{n=0}^{\infty} C_n (2n+1) \times \left(\frac{x^2 + y^2}{r_0^2} \right)^{2n} \\ &\quad \times \{x \cos[2(2n+1)\theta] + y \sin[2(2n+1)\theta]\} \end{aligned} \quad (7.35)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 y}{d\xi^2} &= -[a + 2q \cos(2\xi)] \cdot \sum_{n=0}^{\infty} C_n (2n+1) \times \left(\frac{x^2 + y^2}{r_0^2} \right)^{2n} \\ &\quad \times \{y \cos[2(2n+1)\theta] - x \sin[2(2n+1)\theta]\} \end{aligned} \quad (7.36)$$

mit ξ , $a = a_x = -a_y$ und $q = q_x = -q_y$ gemäß Gl. (7.12). Wichtig ist, dass der Quadrupolterm ($n=0$) beider Bewegungsgleichungen nur von einer einzigen Koordinate x oder y abhängt. Im Gegensatz dazu sind die Bewegungsgleichungen in der x - und y -Richtung für die höheren Multipolterme der Feldentwicklung gekoppelt. Die beste Approximation an ein reines Quadrupolpotential erhält man durch Wahl des Elektrodenradius R derart, dass $C_1 = 0$ ist und damit der Beitrag des 12-Pol-Terms, der die stärkste Abweichung des realen vom idealen Quadrupolpotential beinhaltet, verschwindet. Dayton und Mitarbeiter [Dayt1954] bestimmten als erste empirisch, dass sich das reale Quadrupolfeld bei einem Stab- zu freiem Feldradiusverhältnis von $R/r_0 = 1.148$ dem Hyperbelfeld am besten annähert. Diese Anpassung liefert das größte Gebiet um die Achse, in dem der Feldstärkegradient konstant ist. In der Praxis werden die Quadrupolstäbe in ein geerdetes Gehäuse eingebaut, welches nur geringfügig größer ist als der Elektrodenaufbau selbst und somit zur Potentialverteilung beiträgt. Der Einfluss des Gehäuses auf den optimalen Stabradius ist aufgrund der Radialsymmetrie gering, es vergrößert aber stark den elektrischen Feldgradienten in der Nähe der 45° Ebenen zwischen den Stäben [Deni1971]. In einer späteren Arbeit [Lee1971] wird anhand von semianalytischen Rechnungen zur Potentialverteilung das ideale Verhältnis von Stab- zu Feldradius mit

$$\frac{R}{r_0} = 1.14511 \quad \implies \quad C_1 = 0 \quad (7.37)$$

angegeben. Mit diesem Wert, der bei einer Fertigungspräzision der Stäbe von etwa $10 - 50 \mu\text{m}$ nur bis zur dritten Nachkommastelle relevant ist, resultiert als erster nicht verschwindender Störterm in der Multipolentwicklung (7.34) der 20-Pol-Term mit $n=2$. Dieser Beitrag sowie der von Termen höherer Ordnung ist in der Nähe der z -Achse der linearen Paulfalle vernachlässigbar, wird aber in der nahen Umgebung der Stäbe signifikant.

Eine Folge der Störterme höherer Ordnung ist das Auftreten von nichtlinearen Resonanzen, im Englischen auch häufig „*stop-bands*“ genannt. Resonanzen zwischen der Ionenbewegung und einem Multipolmoment gerader Ordnung N des Feldes findet man bei den x -, y -Bewegungsfrequenzen, die der Beziehung

$$\Omega' = \Omega = n \frac{\beta_x}{2} \Omega + (N - n) \frac{\beta_y}{2} \Omega \quad \text{für } n = 0, 2, 4, 6, \dots, N \quad (7.38)$$

genügen. Wird die bei der Herleitung von Gl. (7.34) geforderte Spiegelsymmetrie gegenüber der $z=0$ Ebene gebrochen, so können grundsätzlich Multipolglieder beliebiger Ordnung auftreten. Ungerade Ordnungen beschreiben dabei asymmetrische, gerade Ordnungen hingegen spiegelsymmetrische Abweichungen vom idealen Quadrupolfeld. Neben den Fehljustagen stellen Frequenzfehler der Wechselspannung eine weitere Quelle für Störterme dar, weil sie Oberwellen im zeitlichen Feldverlauf hervorrufen. Diese Störglieder sind aber nur von untergeordneter Bedeutung. Die dominierenden Resonanzlinien niedrigster gerader und ungerader Multipolordnung sind in Abb. 7.9 mit Angabe der zugehörigen Resonanzbedingung eingezeichnet. Fährt der Arbeitspunkt bei einem Massenscan entlang der Arbeitsgeraden über die entsprechenden Stellen im Stabilitätsbereich hinweg, so sollte die Transmission durch den Massenfilter bzw. die lineare Paulfalle an den markierten Stellen ein lokales Minimum aufweisen. Eine quantitative Aussage über den Ionenverlust beim Durchlaufen einer nichtlinearen Resonanz kann an dieser Stelle nicht gegeben werden.

7.3.2 Einschussbedingungen und maximales Auflösungsvermögen

Wie bereits erwähnt, entscheidet bei einem vorgegebenen Feld allein die spezifische Ladung Ze/m eines Ions bzw. der Arbeitspunkt (a_u, q_u) , ob die Teilchenbahn stabil oder instabil ist.

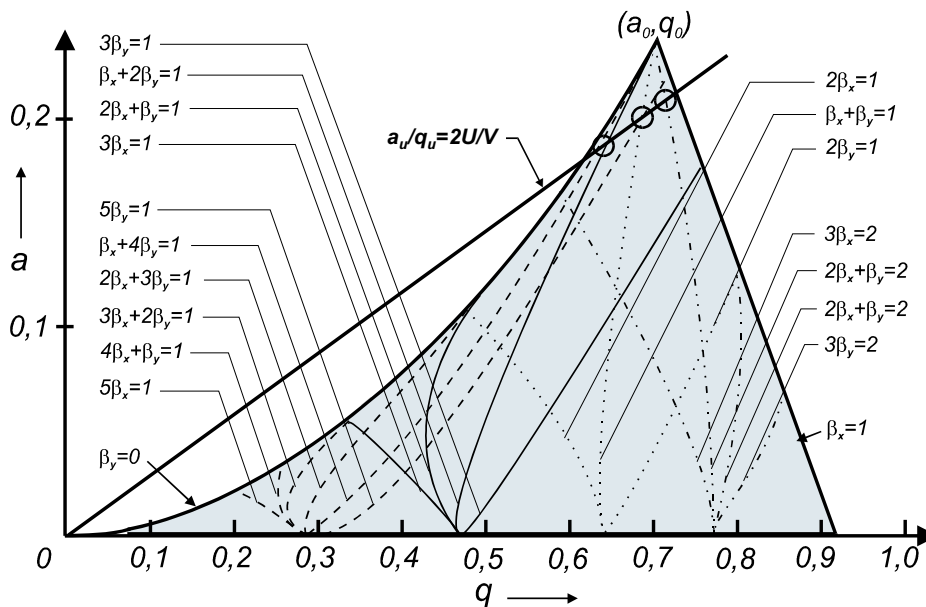


Abb. 7.9: Die nichtlinearen Resonanzlinien 3. (strichpunktiert), 4. (punctiert), 6. (durchgezogen) und 10. (gestrichelt) Ordnung im Stabilitätsdiagramm des Massenfilters.

Anfangsort sowie Richtung und Größe der Anfangsgeschwindigkeit haben keinen Einfluss auf die Stabilität. Die zusätzliche Einschränkung der Amplitude stabiler Bahnen durch die endliche Ausdehnung des Elektrodensystems führt allerdings zu einer oberen Grenze für die Transversalgeschwindigkeit der Ionen in x - und y -Richtung sowie zu einer Begrenzung des Einschussbereiches der Ionen. So dürfen die maximalen Schwingungsamplituden x_{\max} und y_{\max} , die selbst bei parallelem Einschuss zur z -Achse leicht eine Größenordnung über den Startwerten liegen, nicht den freien Feldradius r_0 (siehe Abb. 7.7) überschreiten. Die Maximalamplitude einer Ionenflugbahn ergibt sich aus der Bewegungsgleichung (7.17) zu:

$$|u_{\max}| = \sqrt{A^2 + B^2} \cdot \sum_{s=-\infty}^{\infty} |c_{2s,u}| \quad \text{mit} \quad u = x, y \quad . \quad (7.39)$$

Die Koeffizienten $A(\xi_0, u_0, \dot{u}_0)$ und $B(\xi_0, u_0, \dot{u}_0)$ sind durch die Anfangsbedingungen vorgegeben und können aus dem Fundamentalsystem

$$\begin{aligned} u(\xi_0) &= A \cdot u_I(\xi_0) + B \cdot u_{II}(\xi_0) \\ \dot{u}(\xi_0) &= A \cdot \dot{u}_I(\xi_0) + B \cdot \dot{u}_{II}(\xi_0) \end{aligned} \quad (7.40)$$

berechnet werden. Für den Betrag der maximalen Schwingungsamplitude folgt:

$$\begin{aligned} |u_{\max}| &= \frac{1}{u_I \cdot \dot{u}_{II} - \dot{u}_I \cdot u_{II}} \cdot \sum_{s=-\infty}^{\infty} |c_{2s,u}| \cdot \\ &\sqrt{[u_0 \cdot \dot{u}_{II}(\xi_0) - \dot{u}_0 \cdot u_{II}(\xi_0)]^2 + [\dot{u}_0 \cdot u_I(\xi_0) - u_0 \cdot \dot{u}_I(\xi_0)]^2} \quad . \end{aligned} \quad (7.41)$$

Trägt man die zu einer festen Phase ξ_0 gehörigen Orts/Geschwindigkeits- (u_0, \dot{u}_0) -Paare in ein **Phasenraum-Diagramm** ein, so erhält man eine Kollektion von **Akzeptanzellipsen** [Daws1995, Mars1998]. In Abb. 7.10 sind einige ausgewählte Akzeptanzellipsen für $a_u = 0$ und $\beta_u = 0.2, 0.5, 0.8$ dargestellt. Normiert auf den freien Feldradius $u_{\max} = \text{const.} = r_0$ des

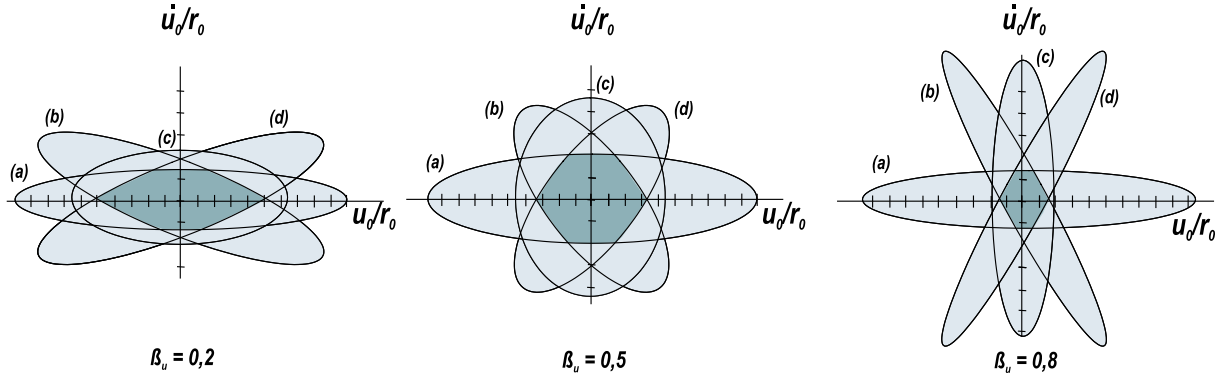


Abb. 7.10: Phasenraum-Akzeptanzellipsen für verschiedene Punkte β_u im Stabilitätsdreieck. Die Eintrittsphasen sind: (a) $\xi_0 = 0$ (b) $\xi_0 = \pi/4$ (c) $\xi_0 = \pi/2$ (d) $\xi_0 = 3\pi/4$.

Quadrupols beschreiben diese den kompletten Satz an Anfangsparametern, die zu einer Transmission des Ions bei der entsprechenden Phase des Wechselfeldes führen. Im Falle der „rf-only“ betriebenen linearen Paulfalle ($U = 0$) sind die x - und y -Ionenbewegungen und demzufolge auch die resultierenden Akzeptanzellipsen identisch. Dies gilt nicht für $a_u \neq 0$ bzw. $U \neq 0$. Maximale Transmission der erwünschten Masse wird nur dann erreicht, wenn das Phasenraumvolumen des (im Ionisationsprozess) erzeugten Ionenensembles innerhalb der dunkelgrau schraffierten Flächen liegt. Denn nur in diesem Bereich ist gewährleistet, dass die $(u_{\max}, \dot{u}_{\max})$ -Paare für alle Einschussphasen kleiner als die gegebenen Randbedingungen bleiben.

Eine weitere Limitierung realer Quadrupole bzw. linearer Paulfallen gegenüber dem idealisierten Fall ist die endliche Länge der Stäbe. Um eine vollständige Massenselektion zu erreichen, müssen alle Ionen falscher Masse eine genügend starke transversale Beschleunigung erfahren und zudem lange genug im Feld verweilen. Wolfgang Paul veröffentlichte in seiner Arbeit von 1958 [Paul1958] eine einfache Beziehung zwischen dem **maximalen Auflösungsvermögen** \mathfrak{R}_{\max} und der Anzahl an Hochfrequenzperioden N , die das Ion während des Durchquerens des Massenfilters ausführt:

$$\mathfrak{R}_{\max} = m/\Delta m \approx N^2/12.25 \quad . \quad (7.42)$$

Δm gibt die Halbwertsbreite (FWHM) des Massenpeaks m an. Diese Abschätzung ist gültig für vernünftige Transmissionswerte und wurde in einer Reihe von weiteren Arbeiten bestätigt (siehe z.B. [Daws1995, Blau1998b]). Sie basiert auf der Tatsache, dass bei hoher Auflösung die Arbeitsgerade nahe der Spitze des Stabilitätsdreiecks verläuft. In diesem Fall erfolgt gemäß Kap. 7.2.4 die Mikroschwingung des Ions in der y -Richtung nahezu synchron zur Hochfrequenz ν des Wechselfeldes und es gilt: $N = \nu t \approx \nu L \sqrt{m/2E}$. Die Anzahl an RF-Zyklen kann demnach durch Verringerung der axialen Geschwindigkeit des Ions, durch Erhöhung von ν und/oder durch Vergrößerung der Stablänge des Massenfilters L erhöht werden. Bei einer vorgegebenen Auflösung \mathfrak{R}_{\max} liefert dies eine obere Grenze für die maximal erlaubte axiale Ionenenergie E_{\max} :

$$\mathfrak{R}_{\max} \approx 0.0426 L_{\text{cm}}^2 \nu_{\text{MHz}}^2 m_{\text{amu}} / E_{\text{max,eV}} \quad . \quad (7.43)$$

Für ein System mit $L = 21$ cm und $\nu = 2.9$ MHz wäre beispielsweise zum Erreichen einer Auflösung $\mathfrak{R}_{\max} > 1000$ bei einer Massenzahl $m = 40$ amu eine Ionenenergie $E_{\max} < 6$ eV

Voraussetzung. Wird der Massenfilter im Bereich niedriger Auflösung eingesetzt, so bestimmen die experimentellen Parameter U und V die Auflösung und man kann näherungsweise Gl. (7.21) des idealen unendlich langen Quadrupol-Massenfilters verwenden.

7.3.3 Transmissionspeakformen des Quadrupol-Massenfilters

In diesem Abschnitt sollen die Auswirkungen der vorgenannten Abweichungen auf die allgemeine Form eines Massenpeaks beschrieben werden, wie es in Abb. 7.11 skizziert ist [Blau2000a]. Der durch die Steigung der Arbeitsgeraden vorgegebene Bereich Δq_u , der zur stabilen Transmission führt, ist in Abb. 7.11(A) dargestellt. Der ideale Massenfilter sollte einen rechteckförmigen Massenpeak liefern (Abb. 7.11(B)). Wie diskutiert, führt die endliche transversale Ausdehnung des realen Quadrupols zu einem Verlust von Ionen auf an sich stabilen Bahnen, wenn deren Startparameter nicht in der Akzeptanzellipse des Massenfilters liegen. Das Akzeptanzvolumen nimmt nahe der Grenzen des Stabilitätsdreiecks stark ab, und man erhält einen Massen-

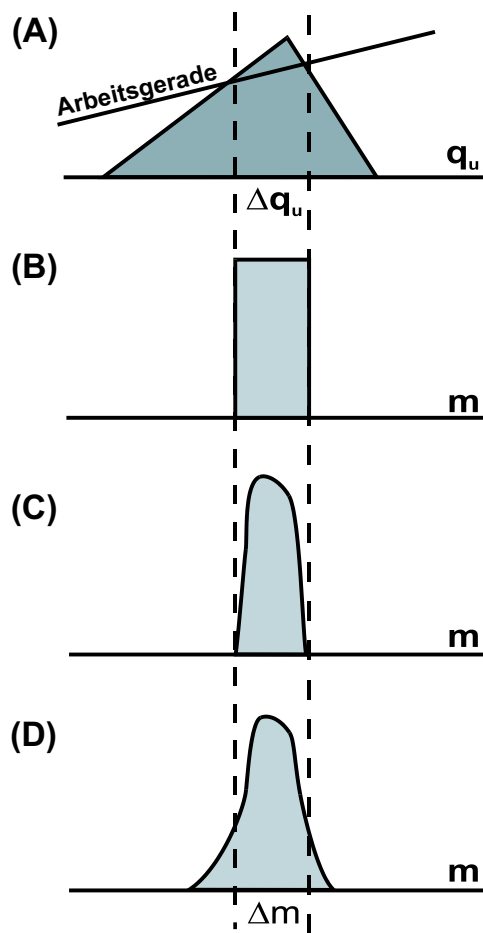


Abb. 7.11: Entwicklung der realen Massenpeakformen. Gezeigt sind die Spitze des ersten Stabilitätsbereiches (A), die erwarteten Peakformen für ein ideales unendliches Feld (B), für ein transversal limitiertes Feld (C) sowie für ein endliches Feld limitiert in transversaler und longitudinaler Dimension (D).

peak mit Rundungen. Dies rührt daher, dass Ionen mit (a_u, q_u) -Werten nahe den Stabilitätsgrenzen deutlich größere Maximalamplituden besitzen als in der Mitte des stabilen Be-

reiches und demzufolge ein Teil der Ionen trotz stabiler Flugbahnen aufgrund des limitierten freien Feldradius r_0 von den Stäben weggefangen werden. Wegen der unterschiedlichen x - und y -Schwingungsbewegung (siehe Abb. 7.6) ist dieser Effekt zur größeren Massenseite hin ausgeprägter. Folglich wird der flache Transmissionspeak asymmetrisch rund mit einer leichten Verschiebung des Peakmaximums zur kleineren Massenseite hin, wie in Abb. 7.11(C) verdeutlicht. Aufgrund seiner endlichen Länge besitzt ein realer Quadrupol ein zwar kleines, aber endliches Akzeptanzvolumen für Ionen falscher Masse. Dies führt dazu, dass Ionen auf instabilen Flugbahnen den Quadrupol passieren können, wenn ihre Startparameter innerhalb dieser Akzeptanzellipse liegen. Daraus resultieren gemäß Abb. 7.11(D) Ausläufer an den Massenpeaks, die zur kleineren Massenseite hin stärker sind (wiederum aufgrund der unterschiedlichen x - y -Bewegungsklassen). Die Peakform wird darüberhinaus durch Randfelder am Massenfiltereintritt und -austritt [Brub1968, Daws1971, Hunt1989, McIn1989] sowie durch die in Kap. 7.3.1 hergeleiteten nichtlinearen Resonanzen verändert. Letztere bewirken zusätzliche schmale Strukturen auf den Massenpeaks. Die exakten Lagen der möglichen nichtlinearen Resonanzen können durch die Multipolentwicklung der Quadrupol-Feldverteilung (7.34) bzw. durch Abb. 7.9 vorhergesagt werden. Für die Massenanalyse sind insbesondere die Resonanzlinien, die durch die Spitze des Stabilitätsdreiecks hindurchgehen, von größerer Bedeutung. Denn nur diese werden bei hohem Massenaufösungsvermögen von der Arbeitsgeraden $a_u/q_u = 2U/V$ geschnitten. Sie führen zu Unsicherheiten in der Transmission und somit zu Ionenverlusten.

7.4 Nachbarmassenunterdrückung und Isotopenverhältnismessungen

Zur Bestimmung der Nachbarmassenunterdrückung eines Quadrupolmassenspektrometers und für Isotopenverhältnismessung wird häufig eine Elektronenstoßionenquelle eingesetzt, obwohl deren Selektivität im Ionisationsprozess beschränkt ist. Bei den folgenden Messungen wurden die zu ionisierenden Teilchen gezielt mit Hilfe einer Atomstrahlquelle erzeugt. Dazu gehörten u.a. Lithium, Calcium und Gadolinium. Die Messungen zeigten, dass eine nahezu selektive Ionisation bei Vermeidung der meisten molekularen Interferenzen erreicht werden kann, wenn die Elektronenstoßenergie zwischen 8 und 12 eV gewählt wird. Aufgrund der niedrigen Ionisationspotentiale der genannten Elemente Li, Ca und Gd ($IP_{\text{Li}} = 5.39$ eV, $IP_{\text{Ca}} = 6.11$ eV, $IP_{\text{Gd}} = 6.15$ eV) findet trotz der niedrigen Elektronenenergie noch eine effiziente Ionisation statt, während die Ionisation der molekularen Spezies um mehrere Größenordnungen unterdrückt wird.

Unter diesen optimierten Bedingungen wurden Massenspektren mit hohem dynamischem Bereich gemessen und die beobachtete Linienform sowie die ermittelten Selektivitätswerte mit den Berechnungen über Akzeptanzellipsenflächen verglichen. Die aus mehreren Einzelscans resultierenden Summenspektren für Ionenmassen im Bereich von Lithium (A), Calcium (B) und Gadolinium (C) sind in normierter logarithmischer Darstellung in Abb. 7.12 gezeigt. Die experimentellen Punkte wurden mit konventioneller Elektronenstoßionisation (EI) aufgenommen und mit den simulierten Peakformen unter Berücksichtigung des Stoßuntergrundes verglichen. Das Massenspektrometer wurde im Modus konstanter Peakbreite $\Delta m_{10\%}$ betrieben. Um in allen Fällen einen guten Kompromiss zwischen Transmission und Nachbarmassenunterdrückung zu erreichen, wurden für die verschiedenen Elemente unterschiedliche Peakbreiten gewählt. Für Li und Gd betrug $\Delta m_{10\%} \sim 0.65$ amu und für Ca $\Delta m_{10\%} \sim 0.4$ amu. Die Auflösungswerte sind demzufolge $\mathfrak{R} \approx 11$, 100 und 250 bei $A = 7$, 40 und 158. Im Falle des Calciums kann die Ionisation von Kalium aufgrund des geringen Ionisationspotentials ($IP_{\text{K}} = 4.34$ eV) nicht unterdrückt werden. Die Peaks bei den Massenzahlen 39 und 41 werden daher auf die Isotope $^{39,41}\text{K}$ zurückgeführt. Die Frequenz des Wechselfeldes betrug in (A) und (B) 2.9 MHz. Zum Er-

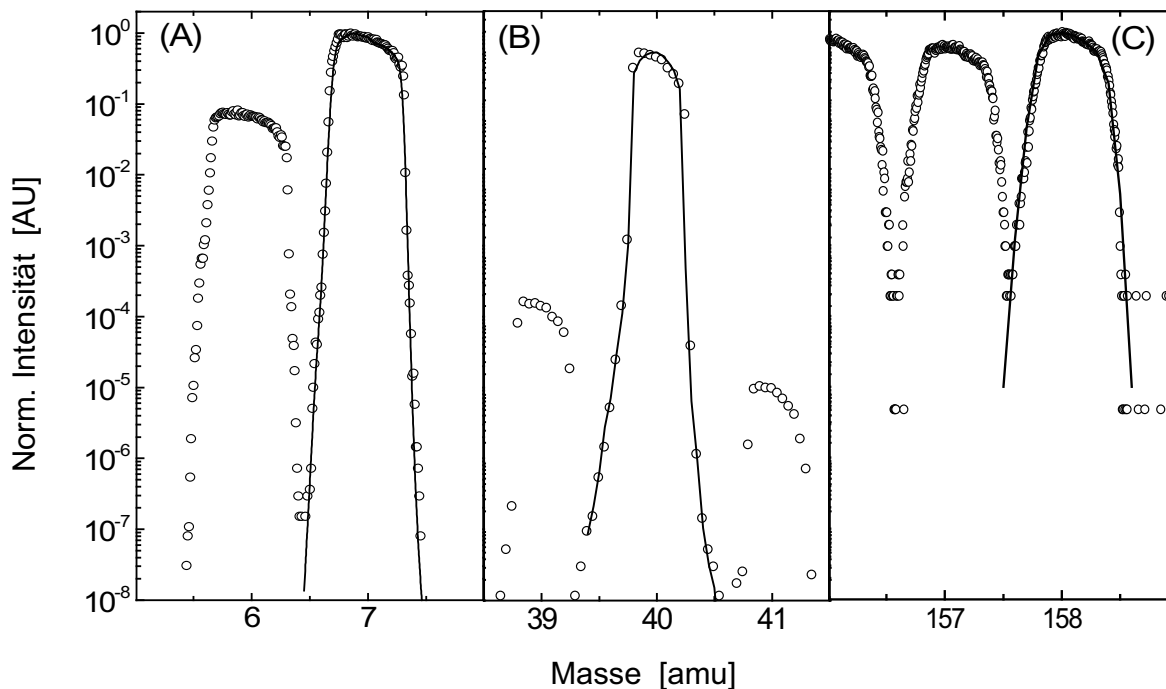


Abb. 7.12: Massenspektren mit großem dynamischem Bereich für Lithium (A), Calcium (B) und Gadolinium (C). Die experimentellen Ergebnisse (Punkte), welche durch selektive Elektronenstoßionisation aufgenommen wurden, werden mit den über die Akzeptanzflächenmethode simulierten Peakformen (Linie) verglichen. Nähere Erläuterungen dazu im Text.

reichen des Massenbereiches von Gd musste die Hochfrequenz auf $\nu = 1.2$ MHz reduziert werden (C). Dies führt u.a. dazu, dass die Ausläufer des Gd-Massenpeaks nicht so schnell abfallen wie es für Li und Ca der Fall ist.

Bei den zugehörigen Simulationen der Akzeptanzellipsenflächen wurde die Ionenenergie mit 9 eV für Li und Ca und mit 6 eV für Gd bei einer Verteilung von $\Delta E = 1.3$ eV angenommen. Das Verhältnis U/V wurde so lange variiert, bis die simulierte Peakbreite $\Delta m_{10\%}$ mit der experimentell beobachteten übereinstimmte. Die resultierenden Transmissionskurven für $A = 7$, 40 und 158 sind in Abb. 7.12 als durchgezogene Linien dargestellt. Die Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Peaks ist über acht Größenordnungen hinweg ausgezeichnet. Vor allem die korrekte Beschreibung der Peakflanken ist für den Einsatz des QMS in der Spurenanalyse wichtig, denn sie verdeutlicht, dass die Simulationsrechnungen zuverlässige *a priori* Abschätzungen für die Nachbarmassenunterdrückung geben können. Sowohl Experiment als auch Theorie bestätigen die Vorhersage, dass die Peakform asymmetrisch mit einer leichten Verschiebung des Maximums zur kleineren Massenseite hin ist. Bei geringeren Peakbreiten, wie im Falle von Ca, wird dieser Effekt noch stärker betont. Die Bestimmung der Peakintensitätsverhältnisse für verschiedene Isotope eines Elements erlaubt die sehr präzise Bestimmung von **Isotopenverhältnissen** und damit den Einsatz eines Quadrupolmassenfilters u.a. in der analytischen Chemie und der Spurenanalyse.

Zur unabhängigen Bestimmung des Untergrundes bzw. des Überlapps zweier Massenpeaks wurde das QMS jeweils einige hundert Sekunden lang auf die Massenzahl $A - 1/2$, A und $A + 1/2$ stabil eingestellt. Die daraus resultierenden Abschätzungen für die Nachbarmassenunterdrückung, d.h. die mittlere Selektivität des QMS für ein Isotop mit der Massenzahl A gegenüber den

Tabelle 7.1: Gemessene Nachbarmassenunterdrückung S auf der halben Massenposition zur kleineren und größeren Massenseite hin für drei unterschiedliche Massenbereiche. Die mit \star markierten Werte sind durch Untergrund limitiert.

Element	Masse [amu]	$S = N_{\text{stabil,A}}/N_{A+1/2}$	$S = N_{\text{stabil,A}}/N_{A-1/2}$
Lithium	6 - 7	$1.6 (4) \cdot 10^8 \star$	$5.2 (8) \cdot 10^7$
Calcium	40 - 48	$1.1 (3) \cdot 10^8 \star$	$3.8 (5) \cdot 10^7$
Gadolinium	152 - 160	$2.1 (4) \cdot 10^5$	$5.3 (7) \cdot 10^4$

Nachbarisotopen, sind in Tab. 7.1 angegeben. Die bei einem Restgasdruck von $p = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar erreichten Nachbarmassenunterdrückungen liegen im Bereich von 10^8 für Li und Ca sowie im Bereich von 10^5 für Gd. Der vorhergesagte steilere Abfall der Peakflanken zu höheren Massen hin konnte experimentell bestätigt werden.