

Navodila za praktikum 4:
Kvantitativna analiza plinskih zmesi

Bojan Zajec

27. januar 2010

Skrbnika / demonstratorja za vajo:

Bojan Zajec in Vincenc Nemanič

Institut "Jožef Stefan", Odsek F-4

bojan.zajec@ijs.si
vincenc.nemanic@ijs.si

Kazalo

1	Kratek oris	3
2	Osnove	3
2.1	Izbrani pojmi iz kinetične teorije plinov	3
2.2	Osnovni pojmi iz vakuumske znanosti	4
2.3	Instrumenti in naprave s katerimi delate pri vaji	5
3	Vaja	9
3.1	Opozorila	9
3.2	Vakuumski sistem	9
3.3	Izvedba vaje	11
3.3.1	Določitev volumna posode P1	11
3.3.2	Določitev odziva QMS na pretok H ₂ in pretok Ar	11
3.3.3	Določitev odziva QMS na pretok znane in neznane mešanice	11
3.4	Kako so zapisani podatki v merskih datotekah	11
4	Naloga	12
4.1	Izračun volumna posode P1	12
4.2	Določitev kalibracijskih krivulj za Ar in H ₂	12
4.3	Določitev sestave znane mešanice	13
4.4	Določitev sestave neznane mešanice	13
4.5	Določitev sestave dvokomponentne mešanice plina brez QMS	14
4.6	Določitev verjetnosti za ionizacijo za Ar in H ₂	14

1 Kratek oris

Vaja je namenjena spoznavanju masne spektroskopije plinskih mešanic z uporabo masnega spektrometra s kvadrupolnim filtrom (Quadrupole mass spectrometer - QMS) v ultravisokem vakuumu (UVV, tlak med 10^{-7} in 10^{-12} mbar.). Študenti obnovijo fizikalne osnove potrebne za opis procesov v vakuumu, prav tako tudi spoznajo nekaj količin, ki se uporabljajo v vakuumski tehniki. Praktično se seznanijo z delovanjem masnega spektrometra s kvadrupolnim filtrom, turbomolekularne črpalke, kapacitivnega membranskega vakuometra in dozirnega ventila.

Vaja v grobem vsebuje naslednje naloge:

- določiti volumen vakuumske posode
- izmeriti odziv QMS pri znanih pretokih čistega H_2 in Ar in določiti kalibracijske krivulje (kalibracija)
- izmeriti odziv QMS pri pretoku znane mešanice H_2 in Ar in primerjati sestavo dobljeno na podlagi izmerkov QMS in kalibracijskih krivulj z znano sestavo mešanice plina (test uporabnosti kalibracije)
- izmeriti odziv QMS pri pretoku neznanne mešanice H_2 in Ar in določiti sestavo dobljeno na podlagi izmerkov QMS in kalibracijskih krivulj (uporaba kalibriranega QMS)
- alternativni način določanja sestave dvokomponentne mešanice plina brez QMS
- določanje verjetnosti za ionizacijo za H_2 in Ar

2 Osnove

2.1 Izbrani pojmi iz kinetične teorije plinov

V vakuumski znanosti in tehniki obravnavamo pline pri tlakih pod 1 bar, običajno kar za več velikostnih razredov nižjem tlaku. V nadaljevanju bomo ponovili pojme, ki so potrebni za razumevanje in izvedbo vaje.

Enačba stanja za idealni plin:

$$p = nkT \quad , \quad (1)$$

kjer je $n = N/V$ gostota delcev, k , T in p pa so Boltzmannova konstanta, temperatura in tlak. V vakuumski tehniki zgornja enačba za idealni plin vedno dobro velja, saj imamo opravka z zelo razredčenimi plini. Totalni tlak je vsota parcialnih tlakov, vsaka vrsta plina se obnaša, kot da je edini plin v posodi (ni interakcije med delci).

Povprečna prosta pot delca:

$$\bar{l} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \quad , \quad (2)$$

kjer je d efektivni polmer delca (molekula ali atom). Efektivni polmer delca ponavadi določimo kar iz molske mase in gostote plina pri danih pogojih. Za čisti dušik pri sobni temperaturi in tlaku 1 bar znaša $\bar{l} = 65$ nm, pri $1 \cdot 10^{-6}$ mbar pa kar 65 m.

Povprečna hitrost delca:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (3)$$

kjer je m masa delca (atom ali molekula). Molska masa plina bistveno vpliva na hitrost gibanja delcev.

Gostota toka delcev na površino:

$$j = \frac{n\bar{v}}{4} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad (4)$$

nam pove koliko delcev zadene enoto površine v enoti časa. Za vodik pri 300 K in tlaku $1 \cdot 10^{-6}$ mbar znaša $j \cong 1 \cdot 10^{15}$ molec. $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

2.2 Osnovni pojmi iz vakuumske znanosti

Izkaže se, da je za opis transportnih pojavov v razredčenem plinu bistveno razmerje

$$K = \bar{l}/d_p, \quad (5)$$

kjer je d_p značilna linearna razsežnost vakuumske posode. To razmerje K imenujemo **Knudsenovo število**. Opis transportnih pojavov je tako razdeljen na tri območja glede na velikost Knudsenovega števila. Ta območja so okvirno deljena na:

$K < 0.01$	Viskozno območje. Prevladujejo trki med delci.
$0.01 \leq K \leq 0.5$	Prehodno območje.
$0.5 < K$	Molekularno območje. Prevladujejo trki s steno.

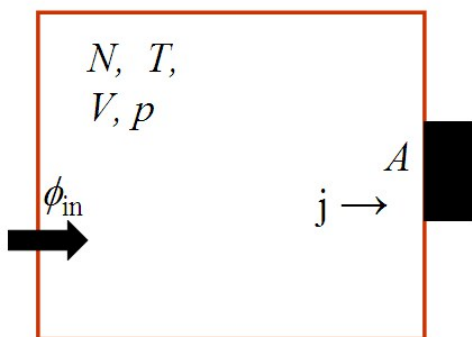
Pri tlaku $p = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar znaša \bar{l} nekaj dm, neodvisno od plina. Za večino vakuumskih sistemov to pomeni da pri $p \leq 1 \cdot 10^{-4}$ mbar nastopajo skoraj izključno trki molekul s stenami vakuumske posode, trk med molekulama je zelo redek dogodek. V nadaljevanju se zato omejimo na opis pojavov v molekularnem območju.

Na sliki 1 je prikazan idealiziran vakuumski sistem z eno samo posodo z volumnom V , ki je direktno priključena na črpalko na desni. Črpalka je idealna, kar pomeni, da vsak delec, ki prileti v vstopno odprtino črpalke, tudi odvede. Vstopna odprtina črpalke ima presek A . Tok plina v posodo označimo z ϕ_{in} in se izraža v enotah število delcev na enoto časa. Sedaj zapišimo enačbo, ki določa količino plina v posodi:

$$\frac{dN}{dt} = \phi_{in} - \phi_{out} = \phi_{in} - jA. \quad (6)$$

Upoštevamo $j = \bar{v}n/4$, ter N in n v enačbi (6) zamenjamo z p , V , kT iz enačbe (1). Naposled dobimo

$$V \frac{dp}{dt} = \underbrace{kT\phi_{in}}_Q - p \underbrace{\frac{\bar{v}A}{4}}_S. \quad (7)$$



Slika 1: Shema preprostega vakuumskega sistema z izvirov plina v posodi in neposredno povezavo s črpalko.

Na koncu enačbo zapišemo kot

$$V \frac{dp}{dt} = Q - pS. \quad (8)$$

Uvedli smo dve količini, ki sta bistvenega pomena v vakuumski tehniki: **pretok** Q običajno izražamo v enotah mbar L s^{-1} , **črpalno hitrost** S pa v L/s . Zveza med tokom delcev ϕ in pretokom Q je sicer odvisna od temperature, vendar se običajno v vakuumski tehniki večina procesov odvija pri sobni temperaturi, tako da temperature niti ne navajamo. Pri 23°C velja $1 \text{ mbar L s}^{-1} = 2.45 \cdot 10^{19} \text{ delcev/s}$. Črpalna hitrost postane lažje razumljiva, če si predstavljamo črpanje z preprosto batno črpalko (ta sicer doseže le grobi vakuum), ki z vsakim gibom bata iz posode odvede konstantni volumen plina. Realne črpalke nikoli ne odvedejo vseh delcev, ki priletijo v vstopno odprtino črpalke, tako da črpalna hitrost ni določena samo s presekom črpalne odprtine na posodi. Prav tako se dejanska črpalna hitrost zniža tudi zaradi cevi, ki običajno povezujejo črpalko in vakuumsko posodo. V nadaljevanju bomo zato uporabili pojem efektivna črpalna hitrost S_e .

Sedaj si pogledajmo rešitev enačbe (8), kadar sta Q in S_e konstantna:

$$p(t) = \frac{Q}{S_e} + p(t=0) \exp\left(-\frac{S_e}{V}t\right) \quad (9)$$

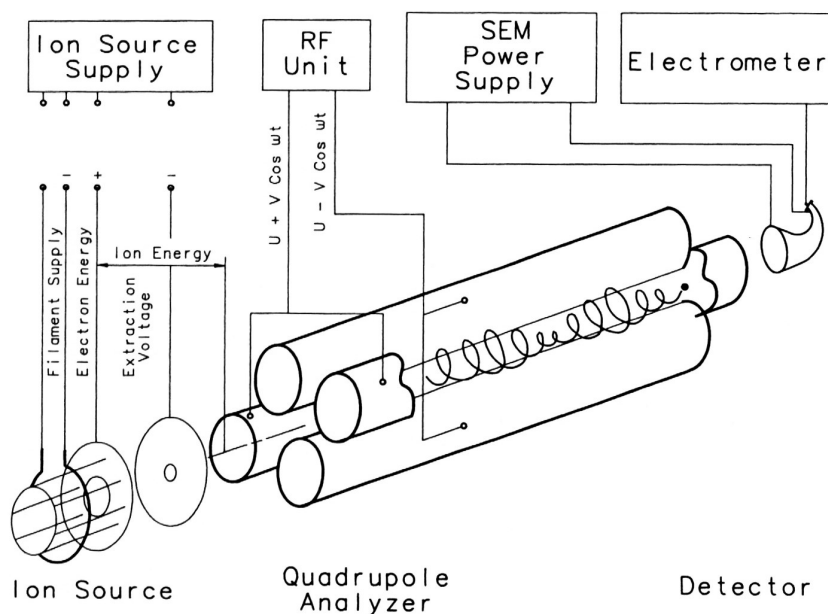
Iz rešitve vidimo, da je končni tlak vakuumskega sistema določen zgolj z dotokom delcev in efektivno črpalno hitrostjo; $p_{\text{kon.}} = Q/S_e$. Karakteristični čas za izčrpanje posode pa je $\tau = V/S_e$.

2.3 Instrumenti in naprave s katerimi delate pri vaji

Masni spektrometer s kvadrupolnim filtrom (angl. Quadrupole mass spectrometer) je danes najbolj razširjena vrsta masnega spektrometra za analizo plinov v vakuumskem sistemu. Odlikuje se po majhni velikosti, relativno dostopni ceni, skromni porabi energije in linearni masni odvisnosti [1]. Uporabljati ga smemo le pri tlakih nižjih od 10^{-4} mbar.

Elektrone, ki izhajajo iz vroče katode pospešimo v električnem polju do energije okoli 70 eV. Ti trkajo z molekulami in atomi plina, ki ga želimo analizirati in jih delno ionizirajo. Nastale pozitivno nabite ione nato vodimo skozi električno polje kvadrupola,

ki je ušla na natanko določeno vrednost m/e , kjer je m masa delca in e njegov naboj. Le ioni, katerih razmerje mase proti naboju ustreza m/e , pridejo nemoteno skozi, ostali pa trčijo na elektrode, ki tvorijo električno kvadrupolno polje in se tam nevtralizirajo. Detektor na koncu kvadrupolnega filtra šteje ione, ki nanj vpadajo. Tok ionov pretvori v električni tok. S spreminjanjem vrednosti m/e , na katero je električno polje kvadrupola ušla, izmerimo deleže posameznih ionov. Detekcijo izjemno nizkih ionskih tokov lahko izboljšamo z uporabo elektronske pomnoževalke (angl. Secondary Electron Multiplier - SEM), ki iz vsakega vpadlega iona tvori veliko število elektronov, ki jih nato detektiramo kot tok. Shematski prikaz QMS je prikazan na sliki 2.



Slika 2: Shematski prikaz kvadrupolnega masnega spektrometra [2].

Curek monoenergijskih elektronov žal ne ionizira vseh plinov z enako verjetnostjo. Razmerje števila posameznih ionov ni enako razmerju števila atomov ali molekul v nevtralnem plinu. Za vsak plin obstaja neka verjetnost za ionizacijo, ki je funkcija energije elektronov. Če te verjetnosti primerjamo relativno glede na verjetnost za ionizacijo dušika, dobimo relativne ionizacijske verjetnosti Jw . Te vrednosti so izmerjene in običajno podane v priloženih navodilih za uporabo QMS. V tabeli 1 so ponazoritev podane vrednosti Jw iz priročnika za uporabo QMS Leybold PGA-100, bolj obširne podatki o presekih za ionizacijo pa so npr. na spletni strani NIST [3].

Posamezni plin ne ionizira le v ione ene vrste ampak v več vrst. Če gre za plin iz molekul, lahko te razpadejo in nastanejo ionizirani deli molekul, lahko se molekule večkrat ionizirajo in podobno. Poleg tega je potrebno upoštevati še različne izotope. Tako se molekula metana CO ionizira v CO^+ , C^+ , O^+ in CO^{++} . Za vsak plin so približno znani zasedbeni deleži (angl. cracking patterns) ionov z masami M , ki jih

plin	Jw
argon	1.2
ogljikov dioksid	1.4
ogljikov monoksid	1.05
vodik	0.42
metan	1.6
dušik	1.0
kisik	1.2
voda	1.1

Tabela 1: Relativne verjetnosti Jw za ionizacijo glede na dušik [4].

pokaže kvadrupolni masni spektrometer. Vrednost M predstavlja navidezno maso, ki bi jo ion imel, če bi bil le enkrat ioniziran, torej $M = e_0m/e$. Maso M navajamo v atomskih enotah mase. Tako ima ion H_2O^+ maso 18, ion Ar^{2+} pa maso 20. Točne vrednosti zasedbenih deležev so zelo odvisne od samega QMS, kot tudi njegovih nastavitvev (energija in tok elektronov, konfiguracija elektrostatskih polj ipd.) in same konfiguracije vgradnje v vakuumski sistem. Prav zaradi tega je potrebno vsak QMS najprej umeriti, če želimo z njim izvajati natančnejšo kvantitativno analizo. Zanašanje na vrednosti v priloženih navodilih lahko prinese veliko napake in služi le za kvalitativno oceno analize plinov. V tabeli 2 so podani zasedbeni deleži $F_M(X)$ ionov z masami M , ki jih detektiramo pri ionizaciji plina X.

Ar		CO ₂		CO		CH ₄		N ₂		H ₂ O		O ₂	
M	$F_M\%$	M	$F_M\%$	M	$F_M\%$	M	$F_M\%$	M	$F_M\%$	M	$F_M\%$	M	$F_M\%$
40	75.0	45	1.0	29	1.9	17	1.1	29	0.7	19	1.4	34	0.5
20	25.0	44	72.7	28	91.3	16	49.5	28	86.3	18	60.0	32	84.2
		28	8.3	16	1.1	15	40.0	14	12.8	17	16.1	16	15.0
		16	11.7	14	1.7	14	5.0			16	1.9		
		12	6.2	12	3.5	13	2.5			2	5.0		
						12	1.0			1	15.5		

Tabela 2: Zasedbeni deleži $F_M(A)$ v % ionov z masami M , ki jih detektiramo pri ionizaciji danega plina [4]. Večina deležev pod 1% ni navedena. Za vodik privzamemo, da ionizira le v ione z maso $M = 2$.

Električni tok I_M povzročajo ioni z maso M , ki vpadajo na detektor. Iz podatka o velikosti enega samega toka I_M še ni možno zanesljivo določiti sestave analiziranega plina, saj na primer ioni z $M = 28$ nastajajo tako pri ionizaciji CO₂, kot CO in dušika. Velikost toka I_M je sorazmerna deležu ionov z maso M , torej parcialnemu tlaku plina A , ki ionizira v ione z maso M . Če plini A, B, C itd. ionizirajo v ione z maso M bo celotni tok I_M podan z [4]

$$\frac{I_M}{K_{QMS}} = p(A)Jw(A)F_M(A) + p(B)Jw(B)F_M(B) + p(C)Jw(C)F_M(C) + \dots, \quad (10)$$

kjer je K_{QMS} konstanta spektrometra. V splošnem pomerimo več tokov I_M pri različnih vrednosti M , prav tako pa običajno vemo katere pline imamo v vakuumskem sistemu (to v bistvu ugotovimo s kvalitativno analizo zajetega spektra). Tako problem privede do reševanja linearnega sistema enačb, ki je običajno predoločen. Stvar se zakomplicira, če dobimo negativne parcialne tlake, kar je običajno posledica slabe določenosti faktorjev Jw in F_M , ki lahko nekoliko variirajo. Pri tej praktični vaji se vam z reševanjem linearnega sistema enačb ne bo treba ubadati, ker boste merili mešanice argona in vodika. V tem primeru ne pride do prekrivanja ionskih tokov, kot je primer za CO in dušik.

Dosedanji opis je kvadrupolnega masnega spektrometra je bil dokaj idealiziran. V resnici je QMS razmeroma zapleten instrument, kjer se poleg opisane ionizacije dogajajo tudi drugi (nezaželeni) procesi kot je adsorpcija in desorpcija plinov na/z površin, katalitska tvorba novih molekul ob stiku z vročo katodo, zahtevno merjenje zelo majhnih električnih tokov ($\sim 10^{-13}$ A) in vpliv ojačevalne elektronike itd. Vse to vpliva na pričakovano linearnost odziva in na konstantnost faktorjev, s katerimi računamo sestavo plina iz pomerjenih ionskih tokov.

Kapacitivni membranski vakuumeter (angl. capacitance manometer (CM)). Pri membranskih manometrih merimo premik membrane na katero z ene strani deluje neznan tlak, z druge strani pa je zagotovljen zelo nizek tlak v območju UVV. Zelo natančno merjenje majhnih premikov membrane pri nizkih tlakih je možno, če vzporedno z membrano postavimo kovinsko elektrodo in dobimo ploščati kondenzator. Sprememba razdalje med membrano in elektrodo povzroči spremembo kapacitivnosti, ki jo merimo. Z izpopolnjeno elektroniko in toplotno stabilizirano merilno glavo lahko merimo spremembe tlakov, ki ustrezajo premikom membrane pod 1 nm. Kapacitivni merilniki sodijo med neposredne merilnike (neposredno merijo tlak) in njihov odčitek ni odvisen od vrste plina v vakuumskem sistemu. Prav tako sodi med inertne merilnike tlaka, saj meritev nima nobenega vpliva na tlak in sestavo merjenega plina.

Pri vaji boste uporabljali dve merilni glavi: *fina* glava meri tlake do približno $50 \cdot 10^{-3}$ mbar oz. $50 \mu\text{bar}$, *groba* glava pa do 1 mbar. Relativna napaka izmerka znaša $\pm 0.12\%$ za *grobo* glavo in $\pm 0.15\%$ za *fino* glavo po specifikacijah proizvajalca.

Turbomolekularna črpalka (TČ) je vakuumška črpalka namenjena za doseganje VV (visoki vakuum: tlak med 10^{-3} in 10^{-7} mbar) in UVV. V črpalki je rotor z več venci lopatic, prav tako so tudi statorske lopatice. Rotor se vrti z zelo visoko frekvenco, tako da se ob trku lopatice z molekulo le-tej spremeni gibalna količina in usmeri molekulo proti izpuhu. TČ mora imeti predčrpalko, ki poskrbi da je tlak pri izpuhu nižji od nekaj mbar. Prav tako TČ ne smemo poganjati pri tlakih višjih od nekaj mbar.

Dozirni ventil omogoča natančno odpiranje začeniš z zelo majhnimi pretoki (10^{-10} mbar L s⁻¹).

Tako lahko nadzorovano dotakamo pline v vakuumski sistem. Zveza med zasukom gumba in prevodnostjo je običajno eksponentna, kar pomeni, da je potrebno ventil odpirati zelo počasi in hkrati opazovati odčitek tlaka. Nepazljivo odpiranje zlahka privede do prehitrega naraščanja tlaka, ko pa ventil zapremo je tlak lahko že previsok.

Tak ventil je zelo natančno izdelan, za tesnilo ima safirno ploščico. Ventil zapremo vedno do iste (označene) lege, pretegotvanje zlomi safirno tesnilo in ventil je uničen. Zveza med zasukom gumba in prevodnostjo ni nujno povsem ponovljiva.

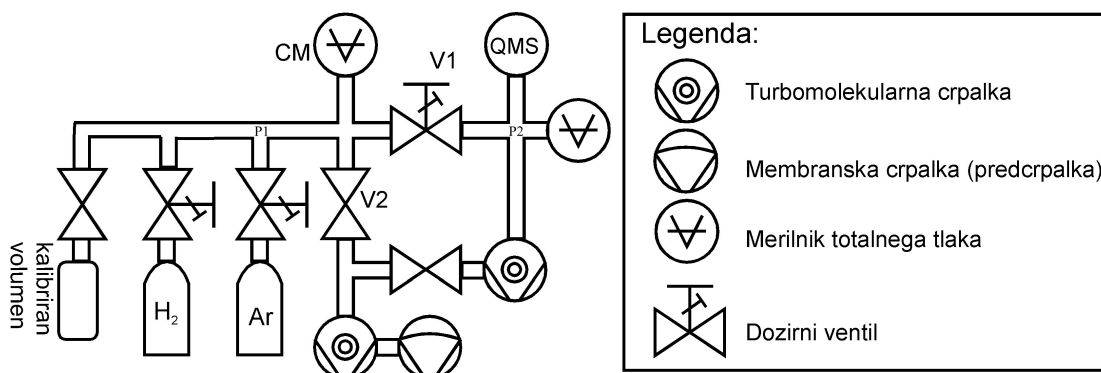
3 Vaja

3.1 Opozorila

- Skrajno pazljivo odpiraj (štej obrate) in zapiraj (vedno v isto lego) dozirne ventile
- Navadne ventile zategni le do prekrivanja črtic

3.2 Vakuumski sistem

Običajno se QMS uporablja kot merilnik parcialnih tlakov, kar pomeni, da je nameščen v posodi, kjer se nahaja plin, ki ga želimo analizirati. V našem laboratoriju se veliko ukvarjamo s plinskimi mešanici, ki vsebujejo izotope vodika. Vodik je dokaj “aktiven” plin, ki se pri visokih temperaturah raztaplja / sprošča iz kovin in sodeluje v katalitskih reakcijah na površinah kovin (QMS ima vročo katodo). Merilniki z vročo katodo vplivajo na tlak in sestavo atmosfere v zaprtih posodah, vpliv je predvsem na parcialne tlake H_2 , CO , CH_4 in CO_2 [5]. V našem vakuumskem sistemu vodimo neznan mešanico mimo QMS v črpalko. Tako se morebitni artefakti ne akumulirajo in ni možnih pozitivnih povratnih zank pri njihovi tvorbi.



Slika 3: Shematski prikaz vakuumskega sistema na katerem boste delali vajo.

Na sliki 3 je shematsko prikazan vakuumski sistem s katerim boste delali. Dejansko ima vakuumski sistem tudi nekatere druge komponente, ki pa niso uporabljene v vaji in niso prikazane. Na desni strani ventila V1 je analitski del s QMS. QMS je neposredno povezan s TČ, odziv QMS pa je odvisen od parcialnih tlakov v posodi P2 na katero je priključen. V posodo P2 med analizo pritekajo plini skozi dozirni ventil V1 iz posode P1. Tlak v posodi P2 je določen z enačbo(8). V našem sistemu je efektivna črpalna hitrost posode P2 vsaj 100 L/s, njen volumen pa okoli 3 L. To pomeni da so prehodni časi v primeru spremenljivega

pritoka $Q(t)$ zgolj nekaj stotink sekunde in jih sploh ni moč zaznati. Tako velja za tlak v posodi P2 $p(t) = Q(t)/S_e$, saj imajo TČ v območju delovnih tlakov konstantno črpalno hitrost. V našem primeru torej uporabljamo QMS kot merilec pretoka (angl. flowmeter), kjer lahko določimo pretok za vsako vrsto plina posebej. Tlak v posodi P2 je običajno v območju 10^{-11} mbar, med analizo pa zaradi dotoka plina lahko doseže do 10^{-8} mbar.

Kvadrupolni masni spektrometer *Prizma* na začetku vaje skupaj z demonstratorjem pripravite za delo (razplinjevanje katode, auto-kalibracija elektronike (QMS offset)). Hkrati se tu tudi spoznate s programjem za uporabo QMS.

V vaji boste delali le z mešanici H_2 in Ar. Pri analizi s QMS se H_2 kaže kot izrazit vrh pri ionskem toku I2 in manjši vrh pri I1, Ar pa ima glavni vrh pri I40 in manjši vrh pri I20 (glej tabelo 2). Z vnaprej pripravljenim programom za QMS spremljamo omenjene ionske tokove (in še nekaj drugih), nov odčitek dobimo približno vsake 3 sekunde. Vsak odčitek ima tudi svoj čas (angl. timestamp). Mešanico, ki jo boste analizirali, se pripravi v posodi P1, njen tlak kaže CM. Pri kalibraciji QMS je plin čisti H_2 ali Ar. Pri konstantno odprtem ventilu V1, tlak v posodi P1 eksponentno pada in lahko iz dp/dt izračunamo tok delcev¹ ϕ , ki ga vodimo mimo QMS v TČ. Program za beleženje CM lahko beleži do približno 1 odčitek na sekundo, vsak odčitek ima zabeležen tudi čas. Preko časa vzoredimo odziv QMS na izračunan ϕ in na ta način dobimo kalibracijsko krivuljo za npr. H_2 : $\phi_{H_2}(I2)$.

Pri neznani mešanici pa postopamo obratno: poznamo I2 in I40 ob času t , s pomočjo kalibracijskih krivulj lahko določimo ϕ_{H_2} in ϕ_{Ar} , iz teh pretokov pa trenutno sestavo mešanice v posodi P1. Paziti pa je potrebno na naslednje dejstvo. Tlak čistega plina A v posodi P1 pojema eksponentno s karakterističnim časom $\tau_A = V/S_e$, efektivna črpalna hitrost pa je odvisna od \bar{v} , enačba (3). Parcialni tlak plina A v posodi P1 in dotok plina A ϕ_A v posodo P2 torej določa enačba

$$-V \frac{dp_A}{dt} = p_A S_e = \boxed{\frac{p_A}{\sqrt{m_A}} \cdot K_v = kT \phi_A}, \quad (11)$$

kjer je konstanta K_v odvisna od odprtosti ventila V1 in ni poznana količina. Taka enačba velja za vsak plin v mešanici. Iz mešanice argona in vodika bo vodik hitreje pobegnil iz posode kot Ar. Začetna mešanica 50% H_2 in 50% Ar postaja vedno bogatejša z Ar, v začetnem pretoku v QMS pa prevladuje vodik. Tu velja še enkrat poudariti, da se vsak plin obnaša kot da je sam v sistemu - pretakanje poteka v molekularnem območju. Pojav imenujemo frakcioniranje (angl. fractionation) in nastopa le pri pretokih v molekularnem območju. Pretakanje mešanic v viskoznem območju (visoki tlaki) ne spreminja sestave.

Uokvirjeni del enačbe (11) predstavlja bistvo določanja sestave plinske mešanice. Iz znanih ionskih tokov dobimo pretoke ϕ preko kalibracijskih krivulj, iz pretokov pa parcialne tlake. Ti tlaki so nedoločeni za neznani sorazmernostni faktor K_v , vendar za določitev sestave plina to ni pomembno, ker nas zanimajo samo relativni deleži parcialnih tlakov.

¹Tok delcev bi lahko izrazili tudi kot pretok Q , vendar na ta način vpletemo še temperaturo. V nadaljevanju bomo uporabljali tok delcev ϕ .

3.3 Izvedba vaje

3.3.1 Določitev volumna posode P1

Na posodo P1 je z ventilom priključena posoda s kalibriranim volumnom $V_k = 100.48\text{cm}^3$. Evakuiraj posodo P1 in kalibrirani volumen, nato zapri ventil V2. Neznani volumen lahko določiš na dva načina: z ekspanzijo znanega tlaka iz V_k v $V_k + V_{P1}$ ali pa z ekspanzijo znanega tlaka iz V_{P1} v $V_k + V_{P1}$ na podlagi enačbe $pV = \text{konst.}$ Za delovni plin lahko uporabiš H_2 ali Ar. Ekspanzija plina mora potekati v evakuirano posodo. Volumen posode P1 (V_{P1}) znaša okoli 0.5 L. Volumen posode P1 določi na oba načina, kakšno je ujemanje?

3.3.2 Določitev odziva QMS na pretok H_2 in pretok Ar

V predhodno evakuirano posodo P1 dotoči $10\ \mu\text{bar}$ H_2 (kasneje pa Ar). Poženi **START** -> Quadstar-32bit -> measure -> MID -> Versus time izberi prakt2.mip, če program ne teče. Poskrbi za shranjevanje podatkov file -> save. Če je program in shranjevanje že v teku, potem pogledaj kako je s stanjem hold / go. Poskrbi, da je beleženje CM dovolj na gosto (na 1 s). Počakaj da QMS program naredi nekaj izmerkov. Sedaj razmeroma hitro odpri ventil V1 in spremljaj odziv QMS, dokler najvišji tok (I2 oz. I40) ne doseže okoli $3 \cdot 10^{-10}\text{A}$. Ventil moraš hitro odpreti, ker tlak v posodi P1 hitro pada, meritev pa ima smisel le pri konst. odprtem ventilu V1. Zapomni si, do koliko (približno) si odprl ventil pri H_2 in Ar. Ko pade tlak pod 1/500 začetnega tlaka (pazi na morebiten *offset* CM), zapri ventil V1 in počakaj, da QMS program naredi nekaj izmerkov (izmerke QMS v stanju brez pretoka boš verjetno rabil za odštevanje *offset-a* ionskih tokov). Potem daš lahko QMS program na stanje hold. Sedaj evakuiraj posodo P1 z ventilom V2. Opisani postopek naredi 2x za H_2 in 2x za Ar.

Programu za beleženje CM lahko določate, kako na gosto naj zapiše odčitek tlaka v datoteko. Če se tlak spreminja počasi, se lahko ta čas ustrezno podaljša. V splošnem je smiselno ta čas prilagajati dejanski oz. pričakovani dinamiki spreminjanja tlaka.

3.3.3 Določitev odziva QMS na pretok znane in neznane mešanice

Postopate enako kot v 3.3.2. Znano mešanico naredite sami, najprej pazljivo dotočite en plin, potem pa še drugega, tako da je končni tlak približno $10\ \mu\text{bar}$.

Neznano mešanico (totalni tlak približno $10\ \mu\text{bar}$) vam naredi demonstrator, odziv pomerite enako kot v 3.3.2, merite pa le toliko časa, da tlak v P1 pade pod približno 1/10 začetnega tlaka. Če čas dopušča, boste pomerili dve neznani mešanici.

3.4 Kako so zapisani podatki v merskih datotekah

Kapacitivni membranski vakuumeter (CM)

Podatki so v stolpcih:

abs. čas | zap. št. izmerka | p(groba glava) | p(fina glava) | sek. dneva |
dp/dt(groba g.) | dp/dt(fina g.)

Abs. čas je čas v sekundah merjen od 1. jan. 1904 (*LabView absolute time*). Ker bo vaša vaja izvedena znotraj istega dne, je prikladneje uporabljati sekunde dneva (sek. dneva),

to je trenutni čas izražen v sekundah. Ob npr. 14:30:57 je to 52257 s. Na odvode dp/dt iz datoteke se ne zanašajte, izračunajte svoje, če jih potrebujete.

Vakuometer na P2 (inverzni magnetronski ali ekstratorski merilnik)

Posoda P2 je opremljena bodisi z inverzni magnetronskim merilnikom, bodisi z ekstratorskim merilnikom. Podatki so v stolpcih:

abs. čas | sek. dneva | p - za inverzni magnetronski merilnik

abs. čas | zap. št. izmerka | p | sek. dneva - za ekstratorski merilnik

Kvadrupolni masni spektrometer: Program naredi dve datoteki *.mdc in *.imd. S programom `dispsav` je potrebno pretvoriti obstoječi zapis v tab delimited ASCII datoteko. Pokličite *demonstratorja za pomoč*. Dobljeno ASCII datoteka ima čas naveden v stolpcu `time` kot hh:mm:ss, v stolpcu `reltime` pa je relativni čas v sekundah, kjer ima prvi izmerek čas 0s. Iz teh dveh stolpcev izračunaš sekunde dneva. V ostalih stolpcih so izmerjeni ionski tokovi.

4 Naloga

4.1 Izračun volumna posode P1

Na podlagi izmerkov tlaka pri ekspanziji plina z znanim tlakom (opisano v 3.3.1) izračunaj volumen posode P1 in določi napako meritve.

4.2 Določitev kalibracijskih krivulj za Ar in H₂

V CM datoteki so podatki $p(t)$, v QMS datoteki pa $I2(t)$ in $I40(t)$ (pa še nekaj ostalih). Najprej preveri, če je čisti plin iz posode P1 res iztekal kot predvideva enačba (8), le da je $Q = 0$. Najbolj zanesljivo lahko to preveriš, če narišeš $\phi(p)$ (oziroma kar $\dot{p}(p)$) v log-log² diagramu. V ta namen najprej numerično odvajaj $p(t)$. Če res velja enačba (8), potem je $\phi = p \cdot \text{konst.}$ in v log-log diagramu moramo dobiti ravno črto, ki je vzporedna grafu funkcije $y = kx$. Če je v mešanici primes kakšnega drugega plina z drugačno molsko maso, potem točke dobljenega diagrama ne ležijo na ravni črti.

Za primer H₂ želimo dobiti zvezo $\phi_{\text{H}_2}(I2)$ in s tem eliminirati čas. Naloge se lahko lotite na svoj način, mi pa predlagamo naslednji način. Ker ste preverili in (upajmo) potrdili da enačba (8) velja, lahko merskim podatkom padanja tlaka $p(t)$ priredimo ("pofitamo") ustrezno analitično funkcijo³

$$\hat{p}(t) = p_{\text{offset}} + p_0 \exp(-(t - t_0)/\tau) \quad (12)$$

Z odvajanjem $\hat{p}(t)$ dobimo analitično funkcijo $\hat{\phi}(t)$. Sedaj lahko za vsak čas v QMS datoteki izračunamo tok delcev v tistem trenutku. Enako postopamo za argon.

²Log-log diagram je prikaz odvisnosti $y(x)$, kjer imata obe osi logaritemsko skalo.

³V ta namen obstaja cela vrsta programov, ki uporabljajo Levenberg-Marquardt-ov algoritem za določanje parametrov najboljše prilagajoče se funkcije, ki je v splošnem nelinearna. Izmed brezplačnih velja omeniti `gnuplot` (www.gnuplot.info).

Nariši $\phi_{\text{H}_2}(I2)$ in $\phi_{\text{Ar}}(I40)$ v log-log diagramu. Izračunaj občutljivost (angl. sensitivity) za vsakega od plinov, to je kvocient $\text{Sens}_{\text{H}_2} = I2/\phi_{\text{H}_2}$ in $\text{Sens}_{\text{Ar}} = I40/\phi_{\text{Ar}}$ in nariši ti dve količini kot $\text{Sens}_{\text{H}_2}(\phi_{\text{H}_2})$ in $\text{Sens}_{\text{Ar}}(\phi_{\text{Ar}})$, pri čemer naj bo abscisna os opremljena z logaritemsko skalo. Ali je dobljena občutljivost neodvisna od toka delcev? Kako je z razmerjem $I20/I40$ pri argonu?

4.3 Določitev sestave znane mešanice

V QMS datoteki poišči vrednosti I2 in I40, ki pripadata trenutku, ko je bil ventil V1 že odprt na svojo končno lego in se je tudi odziv QMS stabiliziral (naslednji odčitek mora biti zelo podoben). Uporabi kalibracijske krivulje in določi pretok H_2 in Ar. Uporabi enačbo (11) in določi sestavo plina v tistem trenutku. Koliko je bil takrat tlak v posodi P1? Primerjaj dobljeno sestavo z dejansko sestavo mešanice.

Rešitev diferencialne enačbe (11) (neuokvirjeni del) za $p_{\text{H}_2}(t)$ je

$$p_{\text{H}_2}(t) = p_{\text{H}_2}(t=0) \exp\left(-\frac{V}{S_{e,\text{H}_2}}t\right) \quad (13)$$

in podobno za Ar. Totalni tlak p v posodi P1 je vsota obeh parcialnih tlakov. Absolutna vrednost efektivne črpalne hitrosti ni znana, velja pa

$$\frac{S_{e,\text{H}_2}}{S_{e,\text{Ar}}} = \frac{\sqrt{M_{\text{Ar}}}}{\sqrt{M_{\text{H}_2}}} = \sqrt{20} \quad (14)$$

Ker poznaš tudi začetno sestavo ($p_{\text{H}_2}(t=0)$ in $p_{\text{Ar}}(t=0)$), lahko napišeš analitičen izraz za časovno odvisnost totalnega tlaka $\hat{p}(t)$ v posodi P1, kjer je edina neznanka konstanta K_v . Napiši izraz za $\hat{p}(t)$! Prilagodi (*fitaj*) omenjeno $\hat{p}(t)$ merskim podatkom totalnega tlaka v posodi P1, da dobiš K_v . Nato izračunaj vrednost $\hat{p}_{\text{H}_2}(t)$ in $\hat{p}_{\text{Ar}}(t)$ v vsakem trenutku po odprtju ventila in posledično tudi delež H_2 (sestava)

$$X_{\text{H}_2}(t) = \frac{\hat{p}_{\text{H}_2}}{\hat{p}_{\text{H}_2} + \hat{p}_{\text{Ar}}}. \quad (15)$$

Sedaj lahko postopek gornje primerjave narejene za čas takoj po odprtju ventila V1 ponoviš tudi za kasnejše čase, ko se tlak v posodi P1 že znatno zniža. Sestavo dobljeno iz ionskih tokov tokrat primerjaš s sestavo dobljeno z ekstrapolacijo iz začetnih vrednosti. Naredi opisano primerjavo ko tlak v posodi P1 pade npr. na $7 \mu\text{bar}$, $3 \mu\text{bar}$, $1 \mu\text{bar}$, $0.3 \mu\text{bar}$. Kakšno je ujemanje?

4.4 Določitev sestave neznane mešanice

V QMS datoteki poišči vrednosti I2 in I40, ki pripadata trenutku, ko je bil ventil V1 že odprt na svojo končno lego in se je tudi odziv QMS stabiliziral (naslednji odčitek mora biti zelo podoben). Uporabi kalibracijske krivulje in določi pretok H_2 in Ar. Uporabi enačbo (11) in določi sestavo plina v tistem trenutku. Koliko je bil takrat tlak v posodi P1? Primerjaj dobljeno sestavo z dejansko sestavo mešanice, ki jo izveš naknadno.

4.5 Določitev sestave dvokomponentne mešanice plina brez QMS

V 4.3 si izpeljal analitično funkcijo $\hat{p}(t)$ za časovno odvisnost totalnega tlaka pri iztekanju dvokomponentne mešanice v molekularnem režimu. Tam si poznal začetni vrednosti $p_{\text{H}_2}(t=0)$ in $p_{\text{Ar}}(t=0)$. Če teh vrednosti ne poznaš, (poznaš pa molsko maso za vsako od komponent in totalni začetni tlak) potem ima funkcija $\hat{p}(t)$ dve neznanki: sestavo (oz. začetni parcialni tlak ene od komponent) in pa konstanto K_v . Z ustreznim programom prilagodi (fitaj) omenjeno funkcijo z dvema neznanima parametroma merskim podatkom totalnega tlaka v posodi P1 med iztekanjem **znane** mešanice. Pazi na *offset*. Da bo program uspešno določil neznana parametra, je običajno potrebno nastaviti neke smiselne začetne vrednosti. Kakšno sestavo dobiš? Ali ima ta metoda kakšne omejitve?

4.6 Določitev verjetnosti za ionizacijo za Ar in H₂

Izhodni podatek kvadrupolnega masnega spektrometra je tok električni tok I_M , ki ga povzroča naboj ionov z maso M , ki dosežejo detektor. Primerjaj naboj določen s časovnim integralom toka

$$\int_{t_1}^{t_2} I dt \quad (16)$$

s številom molekul Ar, ki so zapustile posodo P1 v času od t_1 in t_2 . Čas t_1 naj sovpada z odprtjem ventila, čas t_2 pa s časom, ko tlak pade na približno 1/100 začetne vrednosti. Kakšna je verjetnost da je atom Ar detektiran kot ion Ar^+ ? Isto ponovi še za H₂ (tok I2 in ion H₂⁺).

Literatura

- [1] J. H. Batey. Quadrupole gas analyzer. *Vacuum*, 37:659–668, 1987.
- [2] D. M. Hoffman, B. Singh, and J. H. Thomas. *Handbook of vacuum science and technology*. Academic press, San Diego, USA, 1998.
- [3] NIST Electron-Impact Cross Section Database. Available at <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization/molTable.html>.
- [4] *Quadruvac PGA 100*, navodila za uporabo, 1984.
- [5] V. Nemanič, M. Žumer, and B. Zajec. The influence of a hot cathode vacuum gauge on the residual gas composition. *Vacuum*, 70:523–530, 2003.