

Einsatz moderner, kosteneffektiver Quadrupol-Massenspektrometer in verschiedenen Prozessen zur Erzeugung erneuerbarer Energien

Dr. Herbert Tembusch

VACOM Vakuum Komponenten & Messtechnik GmbH, Jena, Germany, www.vacom.de

Einführung:

Durch die Kooperationsvereinbarung Vacom/Ametek ist eine Kompetenz-Allianz Vakuumtechnik/Massenspektrometrie entstanden, die nunmehr neben Restgasanalyse auch die Prozessgasanalyse umfasst. Massenspektrometer werden seit circa Anfang des letzten Jahrhunderts für allgemeine Gasanalysen eingesetzt. Dabei haben sich unterschiedliche Gerätetypen etabliert, zum Teil kombiniert mit anderen analytischen Verfahren, wie zum Beispiel GC-MS (Gaschromatographie-MS), LC-MS (Flüssigkeitschromatographie-MS), ICP-MS (Inductively-Coupled-Plasma-MS), TA-MS (Thermo-Analyse-MS) etc.

Die größte Verbreitung haben dabei Quadrupol-Massenspektrometer und Magnetische-Sektorfeld-Systeme erreicht. Dieser Beitrag befasst sich ausschließlich mit den Quadrupol-Massenspektrometern.

Gemeinsam sind den Massenspektrometern drei prinzipielle Baugruppen:

Ionenquelle: Hier erfolgt die Ionisierung der Atome/Moleküle und die Erzeugung eines gerichteten Ionenstrahls

Analysator: Wird genutzt zur Auftrennung nach Masse/Ladung

Detektor: Dieser dient der Detektion und möglicherweise Quantifizierung der einzelnen Molekülmassen



Ionenquelle:

Erzeugung der Kationen durch Beschuss mit Elektronen

Analysator:

Trennung der Moleküle nach Masse / Ladung in einem elektrischen Feld aus RF/DC Spannung

Detektor :

Faraday oder SEV (Sekundärelektronenvervielfacher)

Abbildung 1: Baugruppen (Photo Ametek)

Ein klassisches Einsatzgebiet für die Quadrupol-Massenspektrometer ist in der Vakuumtechnik bei Druckbereichen von 10^{-4} mbar oder besser zur Durchführung von Restgasanalyse und zur Lecksuche an existierenden Vakuum-Kammern und Anlagen gegeben.



Abbildung 2: LC-D Quadrupol-Massenspektrometer (Photo Ametek)

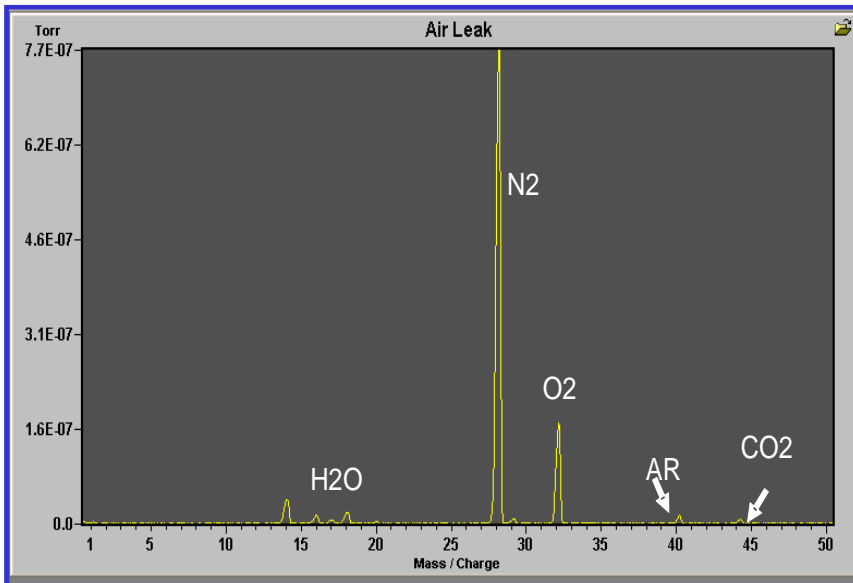


Abbildung 3: Messspektrum am Beispiel eines Luftlecks

Durch Hinzufügen von einem geeigneten Gaseinlass entsprechend den vorliegenden Druckbedingungen – atmosphärisch oder druckreduziert - , einer Vakuumpumpversorgung, geeigneter Steuer- und Auswertesoftware, sowie gegebenenfalls durch Integration eines Messstellenumschalters lässt sich ein leistungsfähiges Analysesystem zusammenstellen.



Abbildung 4: System mit „Sputter-Einlass“ (Photo Ametek)



Abbildung 5: Mobiles Analysesystem (Photo Ametek)



Abbildung 6: Analysesystem mit Messstellenumschalter (Photo Ametek)

Mit Hilfe eines solchen Systems kann man nun eine kontinuierliche Prozesskontrolle oder auch eine Prozessteuerung etablieren, um

- ein besseres Verständnis des Prozessablaufs zu gewinnen,
- eine Zeitersparnis zu erreichen,
- die Ausbeute zu steigern,
- Umweltschäden zu vermeiden,
- Personengefährdung vorzubeugen und zu verhindern.

Warum hat sich nun die Massenspektrometrie als leistungsfähiges Analyseverfahren in Industrie und Forschung bewährt und etabliert?

Das basiert vor allem auf ihren ganz spezifischen Leistungsmerkmalen:

- Individuelle, flexible Lösungen für das jeweilige analytische Problem
- schnelle und präzise Multikomponentenanalyse, einschließlich Edelgase
- vollautomatische Prozessüberwachung im 24h Betrieb in industrieller Umgebung einschließlich Messwerterfassung und Kalibrierung
- hoher dynamischer Bereich: ppm bis %- Konzentrationen
- externe Messwertgeber integrierbar
- optionaler Messstellenumschalter zur Kostenreduktion pro Messstelle
- hohe Flexibilität bei Änderung der analytischen Problemstellung

Im folgenden möchte ich auf einige Anwendungen detaillierter eingehen. Ein klassisches Anwendungsgebiet für die Quadrupol-Massenspektrometrie ist an PV-Beschichtungsanlagen entweder zur einfachen Kontrolle der Vakuumintegrität beim Abpumpen oder als anspruchsvollere Variante zur Kontrolle bestimmter Partialdrücke während der Beschichtung zur Prozessoptimierung gegeben.



Abbildung 7: Quadrupol-MS mit Sputter-Einlass (Photo Ametek)

Die Abbildung zeigt einen Systemaufbau mit Turbomolekularpumpstand mit passender Vorpumpe, einem T-Stück mit Heizmanschette als Analysatorgehäuse und auf der linken Seite ein kombiniertes Sputter-Einlasssystem. Dieses besteht aus einem Ganzmetall-Eckventil und einer bypass-Leitung mit einer Lochblende, deren Größe dem vorliegenden Prozessdruck angepasst ist. Bei geöffnetem Eckventil kann man Restgasanalyse im Basisdruckbereich der Beschichtungsanlage betreiben, um das Abpumpverhalten zu kontrollieren und sicherzustellen, dass keine Kontaminationen in der Anlage sind, die möglicherweise die Schichthaftung und Schichtqualität beeinträchtigen, bevor der Beschichtungsprozess gestartet wird.

Bei geschlossenem Ventil wird über die Lochblende eine geringe Gasmenge entnommen, auf bestimmte Partialdrücke analysiert und zur Prozessoptimierung genutzt. Hier profitiert man von der hohen Messgeschwindigkeit und dem hohen dynamischen Messbereich der Massenspektrometrie, sowie der Multikomponentenanalysefähigkeit.

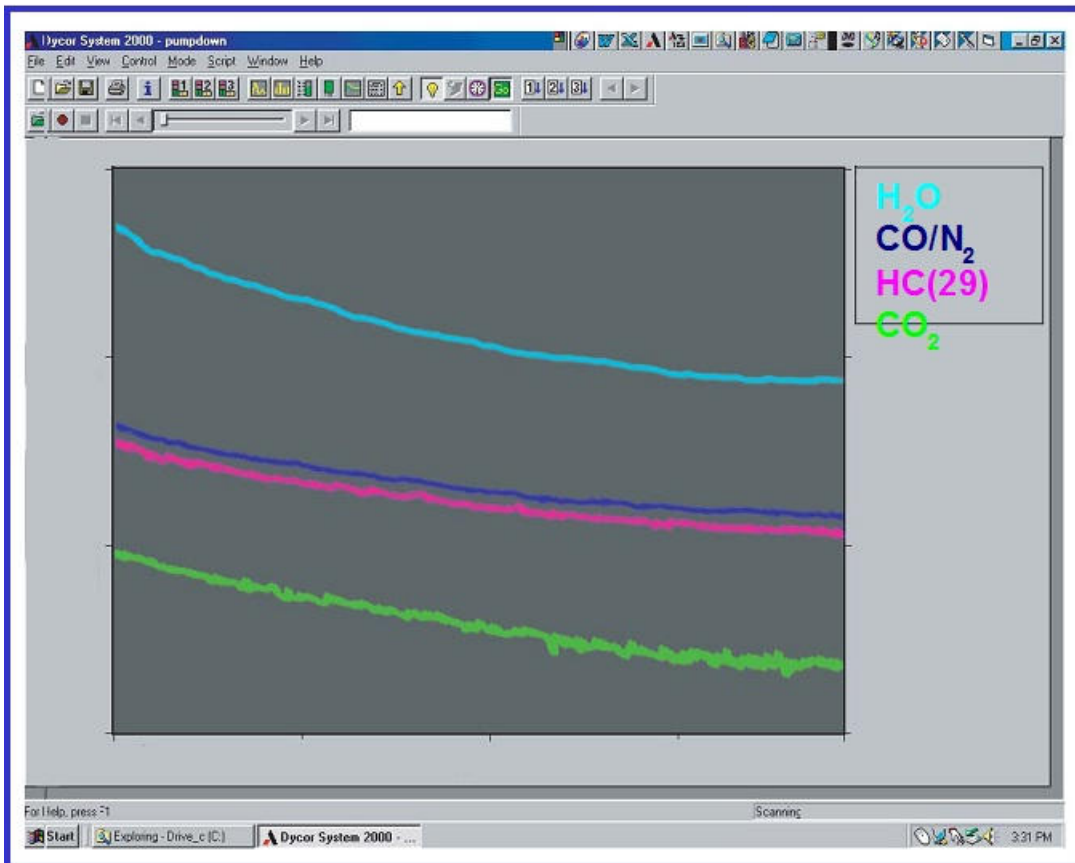


Abbildung 8: Abpumpverhalten

Die Abbildung zeigt den Partialdruckverlauf als Funktion der Zeit, um die Vakuumintegrität und die Kontaminationsfreiheit sicherzustellen, bevor der Beschichtungsprozess gestartet wird.

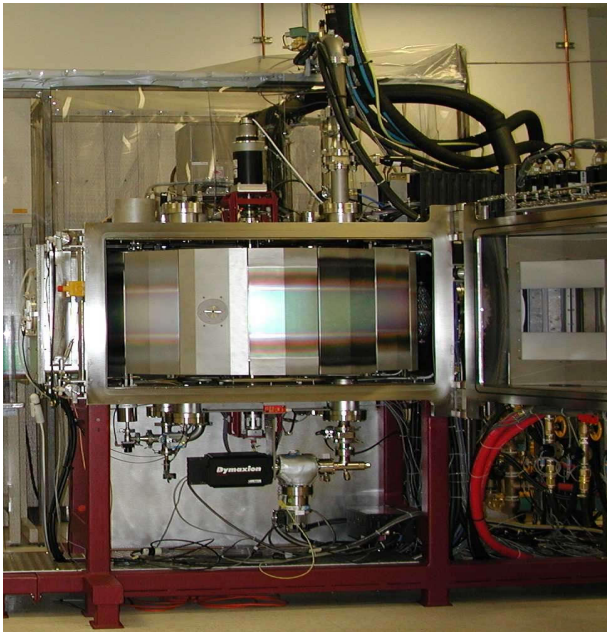


Abbildung 9: Mehrzonen-Beschichtungsanlage (Deposition Sciences MicroDyn System) (Photo Ametek)

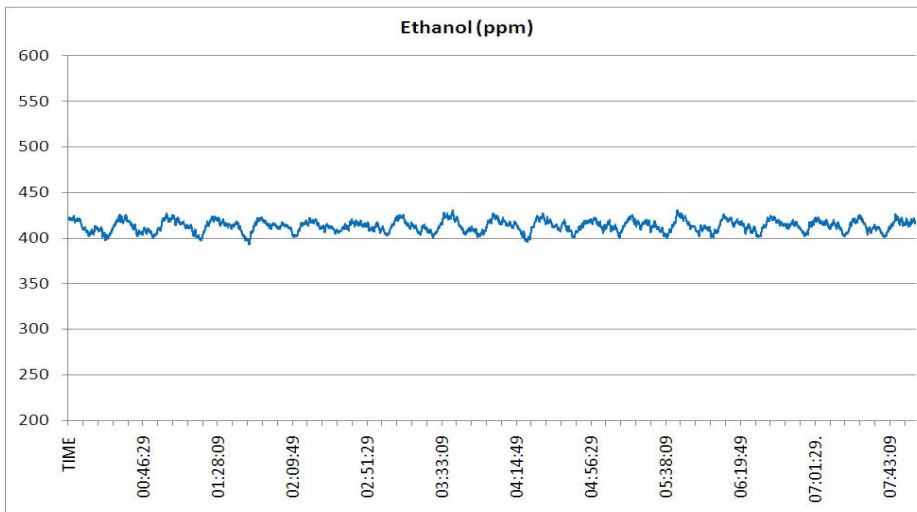
In solchen Anlagen lassen sich Depositionsraten kontrollieren und durch Nutzung von analogen oder digitalen Ein/Ausgangssignalen vollautomatisch steuern. Zudem können Messwerte von externen Messwertgebern einbezogen werden. Eine schnelle Erfassung der Partialdrücke von zum Beispiel O₂, N₂, Ar, H₂ (<100ms) gewährleistet ausreichend schnelle Regelungsmöglichkeiten für den Prozessablauf. Gegebenenfalls kann auch eine Endpunktdetektion bei Ätzprozessen erfolgen. Ein weiteres klassisches Anwendungsgebiet ist die Prozesskontrolle in der Fermentation von beispielsweise Synthesegas aus Verbrennung von Biomasse zu Ethanol oder über thermophile Mikroorganismen. Um optimale Umgebungsbedingungen für diese Organismen zu erreichen, werden im wesentlichen die O₂ und CO₂ Konzentrationen überwacht zur Bestimmung des O₂-Verbrauchs und der CO₂ Produktion. Auch abgeleitete Werte, wie zum Beispiel der Respirationsquotient, lassen sich errechnen und zur Steuerung nutzen.

Abbildung 10 zeigt einen typischen Fermenterkessel und Abbildung 11 zeigt eine Langzeitmessung von Ethanol zur Dokumentation einer hohen Langzeitstabilität mit einer relativen Standardabweichung von 1,5% rel. bei einer Konzentration von ca. 400 ppm Ethanol.

Solche Systeme werden in der Regel mit einem Messstellenumschalter ausgerüstet, um die Kalibriergase für eine vollautomatische Kalibrierung und die Zu- und Abluftleitungen von mehreren Fermenterkesseln zur Kostenreduktion - siehe auch Abbildung 6 - anschliessen zu können.



Abbildung 10: Fermenterkessel (Photo Ametek)



Durchschnitt über 7 h	413,29 ppm
Standard-Abweichung abs.	6,28 ppm
Standard-Abweichung rel.	1,50%

Abbildung 11: Messung von Ethanol aus Fermentation

Zuletzt möchte ich noch den Einsatz in der Deponiegas-Analyse erwähnen. Hier geht es darum, das Rohgas, im wesentlichen Methan, durch geeignete Maßnahmen zu einem höherwertigen Gas mit größerem Wärmeinhalt aufzukonzentrieren und unerwünschte Spurenverunreinigungen zu entfernen.

Abbildung 12 zeigt eine typische Zusammensetzung von Rohgas und High BTU (British Thermal Units) Gas, welches durch PSA (Druckwechseladsorption) aufkonzentriert wurde.

Deponie-
Rohgas

High BTU Gas

CH ₄	57 %
CO ₂	35 %
N ₂	7 %
O ₂	0,9 %
BTU	~ 350

PSA
Druckwechsel
adsorption

CH ₄	96,7 %
CO ₂	0,01 %
N ₂	3 %
O ₂	0,13 %
BTU	= 977

Siloxane, H₂S

Siloxane, H₂S entfernt

Abbildung 12: Deponiegas-Analyse

Zusammenfassung:

Vakom / Ametek verfügen über extensive Kenntnisse im Bereich Vakuumtechnik / Quadrupol-Massenspektrometrie / Prozess-Massenspektrometrie und können dem interessierten Kunden durch das umfangreiche Lieferprogramm eine optimale Anpassung an das jeweilige analytische Problem konzipieren.

Training, Einweisung, Wartung und Reparatur, sowie umfangreiche Lagerhaltung garantieren dem Kunden nachhaltigen Support und Hilfestellung.