

小质谱实验中关于分辨率的研究

摘要: 分辨率是小质谱实验中衡量信号一个十分重要的指标。那么影响分辨率的因素有哪些,如何提高分辨率? 本文结合实际实验原理和实验设备条件讨论影响分辨率的因素,并探讨实验值和理论值存在差异的原因。

关键词: 小型质谱仪 分辨率 物缝(入射缝)宽 像缝(出射缝)宽 实验值 理论值 差异原因 磁场调整 聚焦

1. 引言: 质谱方法最早于 1913 年由 J. J. 汤姆孙确定,以后经 F. W. 阿斯顿等人改进完善。现代质谱仪仍然利用电磁学原理,使离子束按荷质比分离。质谱仪的性能指标是它的分辨率,现代质谱仪的分辨率达 $10^5 \sim 10^6$ 量级,可测量原子质量精确到小数点后 7 位数字。质谱仪最重要的应用是分离同位素并测定它们的原子质量及相对丰度。

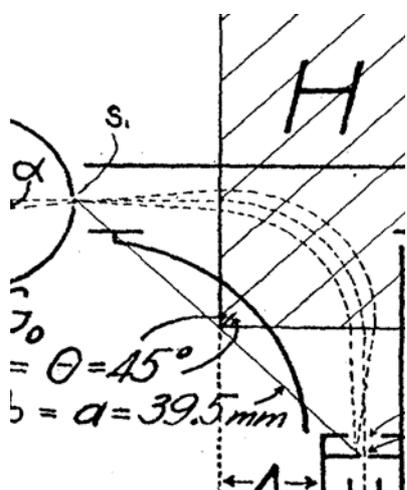
近代物理实验中的小型质谱仪主要适用于学生的实验教学,理论上分辨率可达 40,但在实验中,有高达 100 以上的分辨率出现,本文主要就分辨率进行分析和讨论。

2. 实验过程

2.1 实验原理

分辨率理论值的推导:

近代物理实验小型质谱仪的仪器选用扇形偏转磁场,半径 R 固定为 4.6cm,



磁场大小 B 由永磁铁决定,是一个常值。离子在扇形磁场中偏转时,得到一级聚焦的条件是:物(准直缝)、扇形磁场的顶点和准直缝的像在同一条直线上,如左图所示。偏转角等于 90° ,物和像处于与磁场成对称的位置上。

实验采用单聚焦方法,这样的聚焦并不完美;就是说,无限小物体的像并不是无限小。物和像在磁场中成对称排列时,像宽为 $R\alpha^2$, α 为射线垂直

进入磁场后的离子束的发散角。

像宽中还包括物缝的宽度，且在对称排列中，放大率为 1；在像位置上的检测器有一个狭缝，像宽中还要增加一项检测器缝宽即像缝宽，因此有：

$$\text{有效总像宽} = \text{物缝宽} + R\alpha^2 + \text{检测器缝宽}$$

由 $m/q = B^2 R^2 / 2V$ 可知，两个离子的质量差为 Δm 时，它们在磁场中的路径的半径相差 ΔR ，它们之间的关系为 $\Delta m/m = 2\Delta R/R$ 。在磁场中偏转 180° 时，显然有 $2\Delta R = \Delta x$ ， Δx 为两种离子形成的两个像的间距，因此， $\Delta m/m = \Delta x/R$ 。假如物和像是对称安置的，这个结果对于扇形磁场也是正确的。当两个像（离子峰）的间距与有效像宽相等时，即 $\Delta x = \text{有效像宽}$ ，就能分辨这两个离子峰。对称扇形磁场质谱仪的分辨率为

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{R}{\text{物缝宽} + R\alpha^2 + \text{像缝宽}} \quad (1)$$

分辨率实验值的测量：

偏转磁场相当于一个透镜，把高度为 Y_1 的物变成高度为 Y_2 的像，与光学透镜一样，转变过程中会引入像差，起主要作用的是球面像差： $\Delta Y = R\alpha^2$

其中 α 为出射角，因此，可用下式简单估计仪器的分辨率：

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{R}{Y_1 + Y_2 + \Delta Y}$$

实验中用 KCl 样品中 K 的同位素 K41 和 K39 两个峰的峰间距和峰的半高宽来测定谱仪的分辨率。设质量数分别为 M_1 和 M_2 的两个峰的峰间距为 L ，则实测分辨率可写成下式：

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{M_2}{M_1 - M_2} \cdot \frac{L}{l}$$

(2)

式中 l 为 M_1 或 M_2 峰的半高宽。

2.2 实验设计思路

由理论值分析公式： $\frac{m}{\Delta m} = \frac{R}{\text{物缝宽} + R\alpha^2 + \text{像缝宽}}$

可以看出，可以改变的条件为两个狭缝的缝宽（本实验由于离子室尺寸和仪器设备条件限制， $R\alpha^2$ 项取值为 1.1mm）。所以实验采取对照方法，并且为了比

较物缝和像缝各自对分辨率的影响，设计实验两缝对应宽度如下：

实验一：物缝 0.220mm，像缝 0.500mm

实验二：物缝 0.200mm，像缝 0.200mm

之前已有实验数据资料：物缝 0.420mm，像缝 0.500mm（以上数据皆由螺旋测微器读数）。

3. 实验结果及讨论

实验一所得分辨率的值：理论值 25，实验值 32（0.220——0.500）；

实验二所得分辨率的值：理论值 31，实验值 45（0.200——0.200）；

参照实验分辨率的值为：理论值 23，实验值 28（0.420——0.500）。

由以上数据可以看出：

(1)实验分辨率的值都超过理论值上限。

由讨论和查资料得知，来自物缝的离子束比理论设想的要窄，即聚焦电极的功能是把离子束变窄，把峰变窄变高。

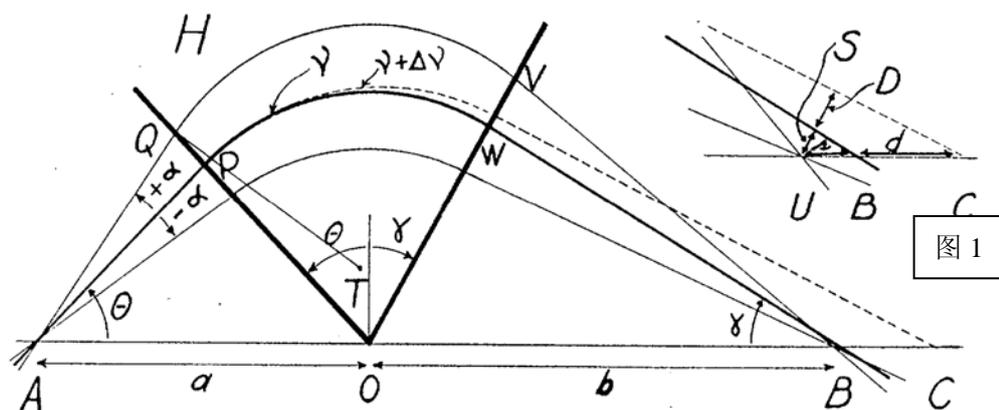
(2)物缝和像缝宽都对分辨率产生影响。

在上述讨论结果正确的前提下，物缝对分辨率的影响应该是十分微小的；并由于整个装置对称，像缝在大于物缝尺度的范围内调整，对分辨率的影响也应该不是十分明显，这与实验得到的结果差距很大，有待进一步讨论分析。

4. 实验分析

(1)对理论值的推导过程进一步分析，其中有效像宽包含三个组成部分，逐项讨论如下：

首先如下图所示



S 为由于 α 存在而产生的像宽，在对称结构中即 $\theta = \gamma$ 时， $S = a\alpha^2 \sin \theta$ 。那么当 $\theta = \gamma = 45^\circ$ 时，像宽 $S = R\alpha^2$ 。以上结论由几何、数学知识方法推导，相对比较严密，不存在物理计量和实验可能存在的误差。

同时由于入射的缝不是无限小，即入射离子流是有宽度的，其宽度等于物缝宽度。如图一所示在垂直中心离子流（黑实线表示）方向上，增加物缝宽度，补充像宽有效值。

同时由于不同质量的离子，速度值不同，所以存在如图一所示 D 那部分的离子流。所以有效像宽中还应补充检测器缝宽一项。

(2)在获得实验值的过程中和理论可能发生的偏差：

如前面所述，由于聚焦电极作用，发射离子束的宽度是小于物缝的宽度。即理论值计算分式①的分母项中“物缝宽”一项的值，实际值小于理论值，使得实际分辨率变大。因此提高离子束的聚焦度，是质谱仪提高分辨率的一个途径。

同时在获得 $R\alpha^2$ 项的推导过程中，前提条件是整个磁场的大小均匀，且边界清晰。但在实际仪器中（本实验是用扇形永磁铁，对称放置，提供近似均匀强磁场），磁场边界并不均匀。这会造成 AQV 和 APW 都向中心曲线靠拢，即减小了像宽，使其值小于 $R\alpha^2$ 。同样的理论值计算分式①的分母项变小，使得实际分辨率变大。这也就说明磁铁的最佳位置是可以调试的，从而获得最佳分辨率。

通过以上分析，可以看出物缝宽度和像缝宽度对分辨率的影响效果其实并不完全相同，所以实验结果的数据中，像缝宽度调整对分辨率的影响是可以理解。同时理论值小于实际值的原因可以得到以上两点，其他原因及影响程度还需进一步探讨和分析。

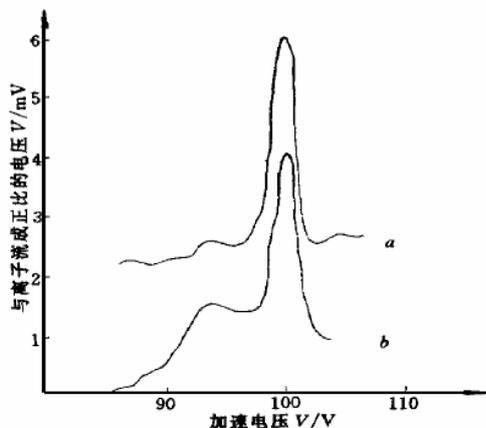
5. 分辨率的提高

(1)从实验分析中可以看出，提高出射离子束的聚焦度，有助于分辨率的提高。本实验仪器使用的是单聚焦方式。单聚集质谱仪由于不能克服离子初始能量分散，而对分辨率造成的影响，降低了分辨率。

如果采用双聚焦方式，则可以提高分辨率。双聚焦：通常在扇形磁场前加一扇形电场，起到能量色散作用。设法使静电场的能量色散作用和磁场的能量色散作用大小相等方向相反，便可以消除能量分散对分辨率的影响。只要是质量相同

的离子，经过电场和磁场后可以会聚在一起。另外质量的离子会聚在另一点。这样提高了离子的聚焦程度，也提高了分辨率。

(2)从实验获得的质谱图分析，钾元素的丰度比和实际情况存在一定的差距。



猜测是由于质谱仪实验中存在源和衬底的相互作用。这使得在实验后期，源温上升，K39 和 K41 双峰发生畸变如图所示（曲线 a 为正常 K 双缝曲线，曲线 b 为畸变曲线），影响分辨率大小。由此推测实验获得的实际分辨率，还有再提高的可能，这就要求在实验信号刚出现不久，信号最好的时候及时记录。如果源温过高，测量时间偏后，则会影响分辨率的值。

影响分辨率的值。

6 实验总结

通过分析，设计对照实验分别调整物缝和像缝宽度，观测其对分辨率的影响。结果实验获得的分辨率的理论值都小于实验值，分析原因主要在于聚焦电极使入射离子流变窄，并且磁场边界非均匀使得像宽变窄。除了调整缝宽的措施，还可以通过改变聚焦方式，和及时记录信号，排除络合离子影响的方法提高分辨率。

参考文献：

- [1]W.E.Stephens,Phys.Rev,45,513(1934)
- [2] 余浩 曹江融 汪人甫 戴道宣，质谱仪实验中源与衬底的相互作用，《物理实验》，第 19 卷，第 5 期，3-5
- [3] 清华大学教学软件库，质谱分析法，9.2.1.2 质量分析器，http://www.xauat.edu.cn/ex/tsinghua/software/08/09/001/01/00001/9_zhi/9_2_1.htm