

# 提高磁偏转小型质谱仪质谱质量的讨论

孙涛

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

**摘要:** 分辨率和信噪比是衡量磁偏转小型质谱仪性能的标准。本文就仪器缝宽的选取、样品的制备和安装、真空、灯丝温度的控制和聚焦电压的调节几个方面讨论了如何利用小质谱仪获得较高质量的质谱。

**关键词:** 质谱仪 分辨率 信噪比

Discussion of Ways to improve the mass spectra's quality made by Magnetism Deflection Small Mass Spectrograph

Sun Tao

(Material Science Department of Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Resolution and Signal-to-noise ratio are the measures of Magnetism Deflection Small Mass Spectrograph's quality. This paper discusses the ways to get high quality mass spectra by Magnetism Deflection Small Mass Spectrograph from the aspects of the choice of the seam's width, the preparation and setting of the sample, vacuum, controlling of the filament's temperature and the adjustment of the focusing voltage.

**Keywords:** Mass Spectrograph; Resolution; Signal-to-noise ratio

## 1、引言

磁偏转小型质谱仪是一种利用磁场把物质按质荷比分离的动态分析仪器，因为其原理简单易于维护而广泛应用于课堂演示与近代物理实验教学中。然而作为一种结构较简单的实验仪器，其分辨率和灵敏度都不是很高。而且从样品制备、真空获得到电压的调节都需要手动完成，容易出错。因此在学生实验中，能获得高分辨率、高信噪比、同位素丰度比于理论值相吻合的高质量图像的同学并不很多。本文将讨论如何利用实验室现有的磁偏转小型质谱仪获得较高分辨率及信噪比的实验图像。

## 2、理论条件

### 2.1 仪器缝宽的选取

加速电压固定，磁场固定时，具有相同核电荷数而质量数不同的离子在磁场中的偏转半径与质量的关系如下：

$$R^2 = (2V \times m) / (q \times B^2) \quad (1)$$

其中  $R$  为离子在磁场中的偏转半径， $V$  为离子的加速电压， $B$  为偏转磁场的磁感应强度， $m$  为离子质量， $q$  为离子的核电荷数。

当两个离子的质量差为  $\Delta m$  时，它们在磁场中的偏转半径将相差  $\Delta R$ ，由上面的式子可以得出它们的关系为：

$$\Delta m / m = 2\Delta R / R$$

在磁场中偏转  $180^\circ$  时, 有  $2\Delta R = \Delta x$ ,  $\Delta x$  为两种离子形成的两个像的间距。因此, 有:

$$\Delta m/m = \Delta x/R$$

当两个像 (离子峰) 的间距  $\Delta x$  = 质谱仪的有效像宽时, 就能分辨这两个离子峰。所以, 分辨率为:

$$m/\Delta m = R/\Delta x = R/\text{有效像宽}$$

而有效像宽取决于仪器的出射与入射缝宽, 即: 有效总像宽 = 物缝宽 +  $R\alpha^2$  + 监测器缝宽, 其中  $\alpha$  为射线垂直进入磁场后离子束的发散角。综上, 磁偏转小型质谱仪的分辨率理论计算公式为:

$$m/\Delta m = R / (\text{物缝宽} + R\alpha^2 + \text{监测器缝宽})^{(1)} \dots \dots \textcircled{1}$$

由仪器的尺寸参数可以得到固定半径的磁偏转室的半径为  $4.6\text{cm}$ , 有效总像宽中的  $R\alpha^2$  项为  $1.1\text{mm}^{(1)}$ , 都是定值。因此, 从理论上讲, 质谱的分辨率取决于物缝宽和检测器缝宽的取值。物缝宽和检测器缝宽越小, 质谱仪分辨率越大。

## 2.2 样品的制备和安装

磁偏转小型质谱仪采用的是表面电离型离子源, 适合分析电离能较低的固态样品。在质谱仪工作时, 承载样品的钨带温度很高, 钨带上的固体样品气化以原子形式包围在钨带周围, 因为钨的功函数大于样品的电离能, 则原子在撞击到钨带表面时会发生电离。随着离子被加速电压的不断引出, 样品逐渐消耗, 信号强度降低。为了提高信噪比与实验的可持续时间, 在制备样品时要保证样品有足够的量, 能够维持足够的时间来加热钨带和记录图像。

样品安装时需要保证钨带与接线柱的接触良好, 因此要加大钨带与电极的接触面积。

质谱仪工作时, 为了提高信噪比, 从物缝中射出的离子量应该最大, 所以要使钨带周围的离子形成一个与物缝平行的带状分布。

## 2.3 真空

质谱仪器必须在良好的真空条件下才能正常工作, 质谱仪器要求高真空的理由主要有:

(1) 离子的平均自由程必须大于离子源到收集器的飞行路程, 一定度下分子平均自由程与压强的关系如下:

$$\lambda = kT / (\sqrt{2}\pi d^2 P)^{(2)}$$

$k$  为波尔兹曼常数,  $k = 1.38 \times 10^{-23}$ ;  $T$  为离子所处环境的温度, 小质谱仪工作时钨丝周围温度可达到  $1000^\circ\text{C}$  左右;  $d$  为离子直径, 为  $10^{-10}\text{m}$  量级。

当质谱仪磁偏转室的压强为一个大气压, 即  $10^5\text{Pa}$  时, 代入上式可得  $\lambda$  为  $10^{-6}\text{m}$  量级。相比磁偏转室尺寸  $10^{-3}\text{m}$  量级, 很显然离子间碰撞将成为主要成分, 使离子因为相互间的碰撞而偏离原来的轨道, 产生误差。而当质谱仪磁偏转室压强抽到  $10^{-3}\text{Pa}$  量级时, 可得  $\lambda$  为  $10^2\text{m}$  量级, 远大于磁偏转室尺寸, 此时离子间的碰撞产生的干扰可忽略。

(2) 氧气分压过高影响离子源中灯丝的寿命; (3) 离子源内的高气压可能引起加速电压放电; (4) 高气压产生的高本底会干扰质谱图及分析结果; (5) 离子源内高气压会引起离子-分子反应, 改变质谱图样。<sup>(3)</sup> (6) 物质的沸点随着气压的降低而降低, 在一个标准大气压下,  $\text{KCl}$  的沸点为  $1413^\circ\text{C}$ , 而在高真空条件下,  $\text{KCl}$  的沸点大大降低, 只要更小的灯丝温度就能使  $\text{KCl}$  变为气态, 从而产生离子。

综上, 在用磁偏转小型质谱仪实验时, 应保证真空度至少达到  $10^{-3}\text{Pa}$  量级。

## 2.4 灯丝温度的控制和聚焦电压的调节

由上面的讨论可知若要产生离子, 则应该保证钨带的温度在  $\text{KCl}$  的沸点以上。同时, 要保证未达到钨的溢出功而产生钨离子干扰试验结果, 还要保证温度没有达到钨的熔点而使钨带烧断。

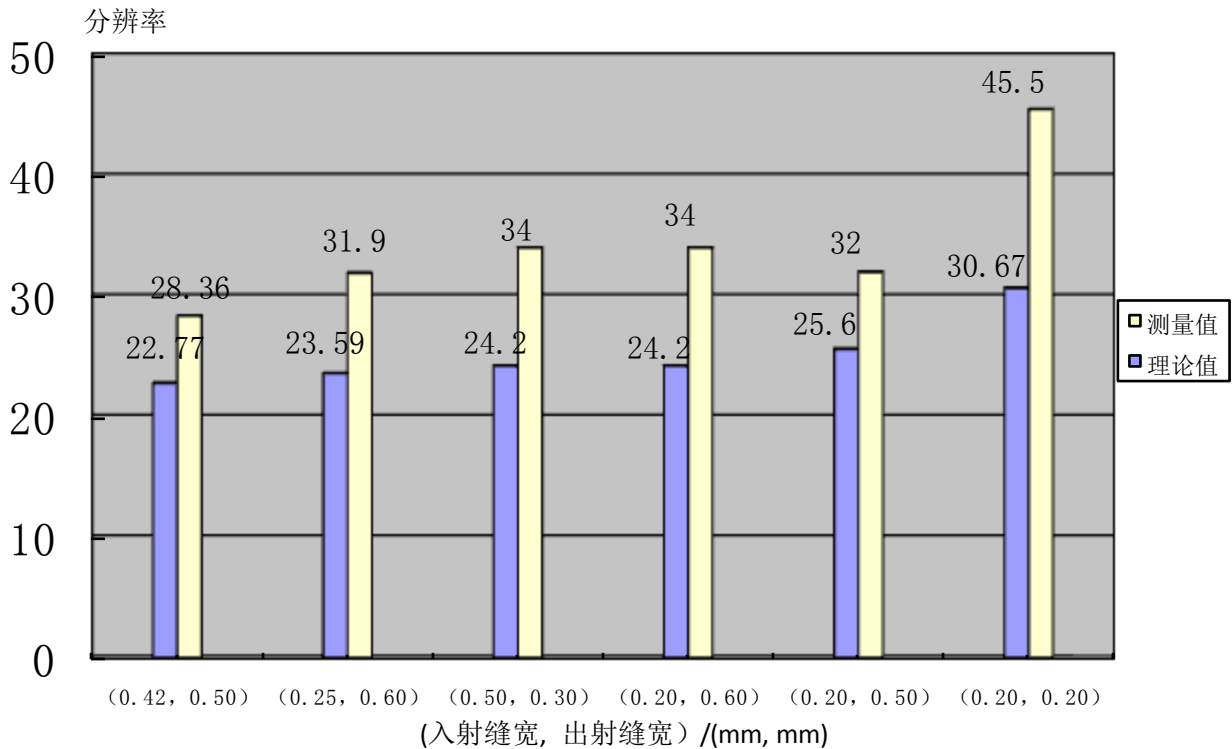
在钨带两侧的聚焦电极可以使钨带周围的离子呈带状分布。使离子的出射量达最大, 同时若灯丝和聚焦电极没有与主缝精确的处于同一中心线上, 还可以分别独立调节两个聚焦电压和

灯丝间的电位差来进行校正。此外，聚焦电压很明显会使出射的离子束变窄，这也提高了质谱仪的分辨率。

### 3、实验结果与分析

3.1 选取不同的出射入射缝宽分别进行实验，由①式可得出对应不同缝宽的理论分辨率，与实际计算得出的分辨率作比较，我们得到如下关系：

图一：出射、入射缝宽与理论、实际分辨率的关系图



由图一可看出：

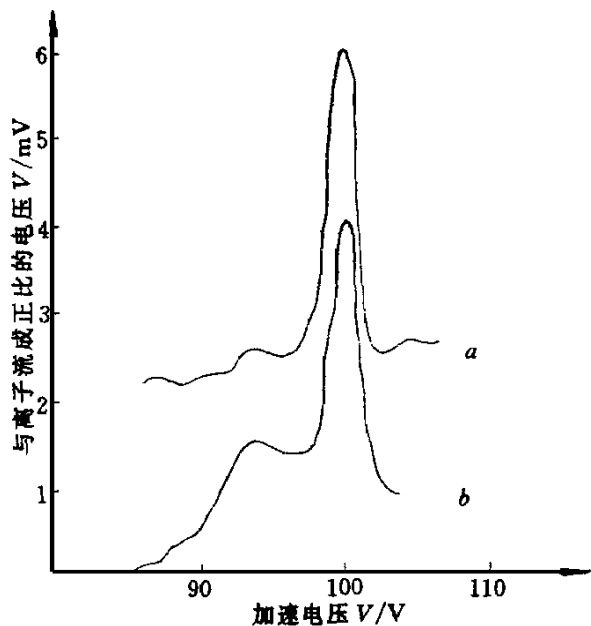
(1) 随着出射、入射缝宽和的减小，测量得到的分辨率明显增大，与理论分辨率的增加趋势相契合。这说明如果能在离子能有效出射的前提下尽可能的减小出射缝与入射缝的缝宽，将有效提高磁偏转小型质谱仪的分辨率。

(2) 实际测得的分辨率比理论计算的分辨率要高，这说明从出射缝中射出的离子束比计算时设想的要窄。经分析，这是由于聚焦电压的作用，使离子束变窄。若细调聚焦电压，使焦点恰好在入射缝口时，质谱仪分辨率将达到此条件下最大。

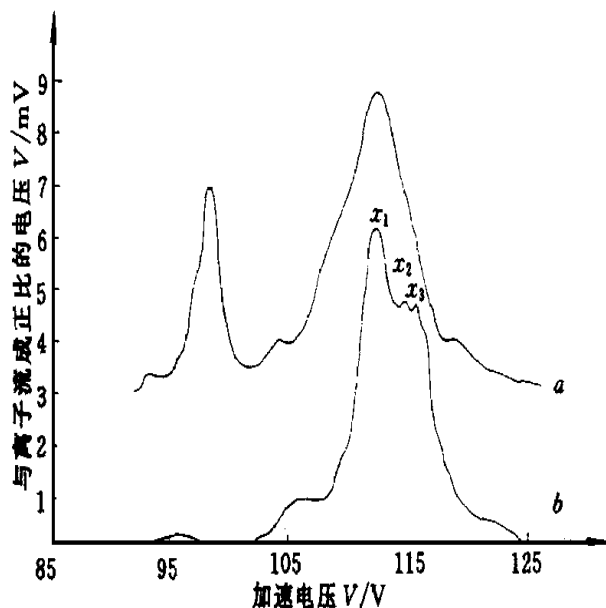
各组数据中理论分辨率与测量的分辨率的差别也是由于聚焦电压调节的不同而产生的。

3.2在实验初期可以得到丰度比正常的 $K_{39}^+$ 和 $K_{41}^+$  双峰，随后则易发生峰形的畸变，导致丰度比偏离的现象。当源温上升，此现象愈加严重，以致 $K^+$ 峰不断下降的同时看到一个不断增长的未知峰群，实验初期仅在加速电压99.4~ 93.8V处有 $K^+$ 同位素峰出现，而且丰度比接近正常值。但随着源温上升，在图二(b) 中发现K 峰明显畸变，93V处峰位显著抬高。尔后随着温度进一步提高，在图三(a) 中在高加速电压端出现较 $K^+$ 峰更强的未知峰群。最后直至图三 (b)  $K^+$ 峰几近消失，而未知峰群仍然很强。<sup>(4)</sup>

如图：



图二(4)



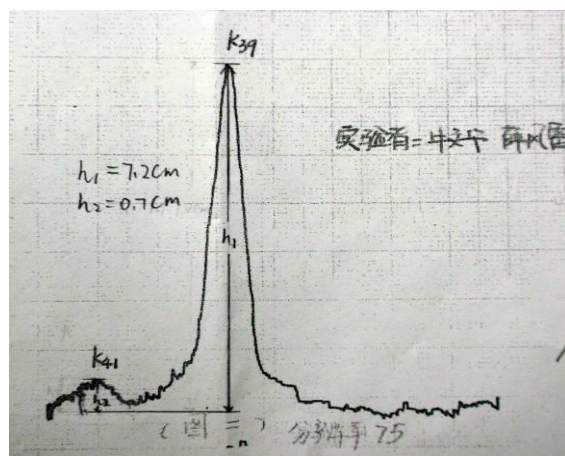
图三(4)

经分析, 可知, 初期, 当钼带温度较低而 $K^+$ 源较厚时, 以离子源的表面发射为主, 如图二(a)所示。同时由于钼带发射电离能高且处于源下方, 其离子发射暂可忽略不计。但由于长时间预热, 会生成如钼钾络合离子一类的产物。随着钼带温度上升, 表面源变薄, 同时络合反应产物比例增加, 其发射作用开始显现, 当 $K^+$ 源厚度进一步下降以致耗尽时, 络合反应产物离子的信号持续增加,  $K^+$ 源发射将受其影响明显畸变。

因此, 样品源的厚度, 均匀性, 钼带温度的控制等都与结果有密切关系。由理论部分关于灯丝温度的控制可知, 灯丝温度不可低于 $KCl$ 的沸点, 同时, 为了尽量减少样品与钼带反应产物对试验结果的影响, 同时为避免钼带因温度过高而烧断, 在增加钼带温度的过程中因非常仔细, 同时要控制好预热时间。同时, 由于质谱仪工作时的高真空, 使 $KCl$ 的沸点大大降低, 灯丝温度也不必很高, 可以在 $1413^{\circ}C$ 以下。为准确测量样品丰度比, 在制备样品源时 $KCl$ 样品的厚度要合适, 保证足够的量使实验结果受到的干扰尽可能小。

3.3图四为91级同学做出的 $K^+$ 高分辨率质谱图像, 分辨率达到75。

测量得 $K_{39}^+$ 峰高为7.2cm,  $K_{41}^+$ 峰高为0.7cm。计算得出 $K_{39}$ 与 $K_{41}$ 的丰度比为10.28, 与理论值13很接近。



图四

## 四、讨论

4.1由图四可以看出，只要实验条件选取适当，还是可以利用磁偏转小型质谱仪获得高分辨率的质谱图像，对样品丰度比给出准确测量。

合适的实验条件的选取包括（1）在离子能有效出射的前提下尽可能的减小出射缝与入射缝的缝宽；（2）较厚且牢固的KCl样品，不必很高的灯丝温度（可以在1413° C以下）；（3）至少达到 $10^{-3}$  Pa量级的真空度；（4）合适的左右聚焦电压，最好能实现聚焦直线与出射狭缝重合。

4.2因为实验的记录是用X-Y记录仪，在设置扫描电压后在记录纸上完成质谱记录，不能即时的反映出聚焦电压调节对质谱质量的影响。为更有效的调节聚焦电压，可以借鉴冉绍尔—汤森实验中的交流加速电压扫描法，在示波器上观察到质谱图像，而且可以即时的反映出调节左右聚焦电压对质谱质量的影响。当调节聚焦电压在示波器上观察到质量较好的质谱时，再换直流扫描电压，将质谱用X-Y记录仪记录下来。

## 五、致谢

本文参考了91级牛文华、薛风雷同学，05级蔡靖吾、张宁、任堃、徐菊良、王鹏飞、吴啸林同学的试验记录，再次对他们表示感谢。

## 六、参考文献

- [1]戴乐山. 近代物理实验[M]. 复旦大学出版社, 1995.
- [2]华中一. 真空试验技术[M]. 上海科学技术出版社, 1989.
- [3]杜珊, 张延. 质谱仪真空系统的故障诊断及使用维护[J]. 合肥学院学报(自然科学版), 2006年9月, 第16卷第3期.
- [4]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[J]. 物理实验, 第19卷, 第5期.