

# 关于改善磁偏转小型质谱仪实验结果的讨论

徐辑磊

(复旦大学 材料科学系 上海, 200433)

**摘要:** 质量数、灵敏度和分辨率是表征质谱仪的三个基本指标, 其中分辨率是影响实验数据图质量的重要指标, 而信噪比同样对实验结果的正确得出有着重要影响。本文主要就这两方面展开讨论, 主要涉及的实验条件为仪器缝宽的选取、真空度的调节、待测样品的安装以及灯丝温度和聚焦电压的调节对最终实验结果的影响。

**关键词:** 磁偏转小型质谱仪 分辨率 信噪比

## Discussion of ways to improve the result made by Magnetism Deflection Small Mass Spectrograph

Xu Jilei

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

**Abstract:** Mass number, sensitivity and resolution are the three basic index of a Magnetism Deflection Small Mass Spectrograph, among which resolution and signal-to-noise are the most important factor that would influence the experiment. This paper discusses the way to get high quality mass spectra made by Magnetism Deflection Small Mass Spectrograph from the aspect of the choice of the seam's width, vacuum, the preparation and setting of the sample, controlling of the filament's temperature and the adjustment of the focusing voltage.

**Keywords:** Mass Spectrograph, Resolution, Signal-to-noise

### 1、引言

质谱仪是利用带电粒子在电磁场中的运动规律, 实现按质荷比进行分离, 从而探测物质的组分与含量的实验仪器, 本实验使用的磁偏转小型质谱仪采用表面电离型离子源, 适合于分析和测量电离能较低的固态样品, 实验原理比较简单。然而作为一种结构比较简单的实验仪器, 其分辨率以及灵敏度都不是很高, 且实验过程中样品的制备、真空的获得以及实验电压的调节等步骤都需要学生手动完成, 故出错率较高, 较难得到高分辨率以及信噪比的高质量的质谱图。本文将对影响质谱图质量的主要因素---分辨率以及信噪比进行详细讨论, 以达

到优化实验结果的目的。

## 2、相关理论

### 2.1 仪器缝宽的选择

在电场的加速下，各种离子获得的动能—电荷比为：

$$\frac{mv^2/2}{q} = V$$

其中  $V$  为电势差

在加速电压固定、磁场固定的情况下，质荷比表示为：

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 R^2}{2V}$$

所以两个离子的质量差为  $\Delta m$  时，它们在磁场中相差  $\Delta R$ ，且它们之间的关系为：

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

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

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

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：

$$\begin{aligned} m/\Delta m &= R/\Delta x \\ &= \frac{R}{\text{有效像宽}} \\ &= \frac{R}{\text{物缝宽} + R\alpha^2 + \text{像缝宽}} \end{aligned}$$

由此可以看出，增大  $R$  和减小物缝宽和像缝宽都有利于提高质谱仪的分辨率，但对于小型磁质谱仪， $R$  不能过大，否则势必降低离子传输率，从而降低离子接收器接收离子流的灵敏度，而灵敏度也是质谱仪的重要性能指标，不能以牺牲其为代价提高分辨率，所以经过综合考虑， $R$  应取在 10mm-50mm。 ---[1]

我们使用的仪器  $R$  固定为 4.6cm，根据离子室的尺寸，可以算出有效像宽中的  $R\alpha^2$  项为 1.1mm，是一个定值，因此决定质谱仪分辨率的因素为物缝宽和像缝宽，从理论上来说这两个值越小，质谱仪的分辨率也越小。 -----[2]

## 2.2 真空度

磁偏转型小型质谱仪需要在高真空条件（ $10^{-3}$  Pa）下才能正常工作，分析其中原因，主要有以下几点：

(1) 从平均自由程角度考虑。

平均自由程是气体分子在连续碰撞之间的平均路程。对于只有一种分子的纯气体而言，其分子平均路程 $\bar{\lambda}$ 与压强 $p$ 、温度 $T$ 及分子直径 $\sigma$ 有关：

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p}$$

$k$  为波尔兹曼常数，因此分子的平均自由程在其他条件固定的条件下与压强成反比。实验过程中， $T$  在  $1000^\circ\text{C}$  以上， $k$  为  $1.38 \times 10^{-23}$ ， $\sigma$  也在  $10^{-10}$  数量级，因此在标准大气压条件下， $\bar{\lambda}$  在  $10^{-6}$  数量级。这个自由程必然导致分子碰撞十分剧烈，使质谱分析因为分子间碰撞而导致误差；而在良好的真空中，分子将在离子室器壁间平均往返千万次才能与另一分子相碰，当真空抽至  $10^{-3}$  Pa 时， $\bar{\lambda}$  为  $10^2$  数量级，相比于离子室的大小，因为分子间碰撞而产生的干扰可以忽略不计。 --[3]

(2) 从空气成分考虑

空气中含有的氧气在高温下会与灯丝发生反应，导致灯丝寿命变短；存在的空气成分可能导致加速电压击穿空气放电；空气成分会导致本底过高，不利于实验结果的得出；空气成分可能与离子发生反应，产生新的物质干扰实验结果；气压减小有利于降低样品沸点，从而在相对较低的温度下使样品离子化，有利于保护灯丝。

所以综上两个方面的考虑，本实验需要在高真空（ $10^{-3}$  Pa）的条件下进行，高真空有利于提高本实验实验结果的质量。

## 2.3 样品的制备及安装

磁偏转小型质谱仪采用的是表面电离型离子源，适合于分析和测量电离能较低的固态样品。当钨带温度足够高时，样品将分解，并以原子形式发射到空间，而在金属表面被一定浓度的原子包围。撞击到灼热金属表面上的电子可能发生电离，并在金属表面附近行程一定浓度的原子、离子和电子的平衡态。随着离子被加速电压引出，样品减少，信号降低。为了提高实验装置的信噪比以及实验的持续时间，样品要有充足的量，以保证有充足的时间记录图像。同时钨带安装要保证与接线柱有良好的接触，可在钨带与螺丝接触处垫小块钨带以固

定样品钼带。

## 2.4 灯丝温度以及聚焦电压的控制和调节

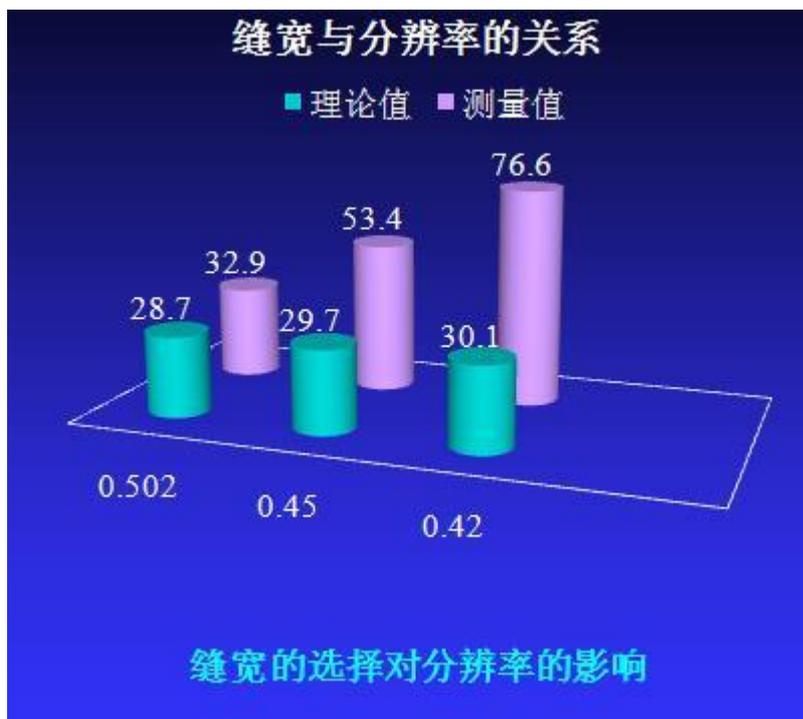
要产生离子，钼带温度要达到样品熔点以上。同时又要防止钼带温度过高达到钼逸出功产生钼离子从而对实验结果产生影响，且要保证钼带不会因温度过高而烧断。

钼带两侧的梯形聚焦电极可以使钼带周围的离子呈带状分布，有助于在加速电压的牵引下使样品离子出射量达到最大；同时因为在实验安装过程中不能保证钼带与入射缝完全平行，故可通过调节聚焦电压来调节离子束，使离子束变窄，提高质谱分辨率。

## 3、实验结果与结果分析

### 3.1 缝宽的选择

对比不同缝宽条件下进行的实验，由上面推导的公式计算分辨率的理论值并和实验实际测得的分辨率进行对比，得图一



由图一可以看出，随着缝宽的变窄，实际测得的分辨率明显增大，与理论预期相符合。这说明 2.1 中的理论是正确的，在入射缝和出射缝变窄以后质谱仪的分辨率的确提高了。

另外，我们也不难发现，所有的实验值都比理论值要大。这是因为聚焦电压的影响使得离子束的宽度小于缝宽，离子束的宽度小直接导致的是分辨率实验值高于理论值。

### 3.2 关于波峰

在实验中得图二



图二 质谱图

在图二中，可以观察到在 $^{39}\text{K}$ 的峰之前还有一个峰，应为另一种元素形成的。图二是我们在实验进行了一段时间以后得到的，钼带温度已经很高。

考虑实验过程中可能的杂质，有以下几种：钼带、铜电极、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 。虽然仪器工作的振动和外界条件的变化都有可能造成小波峰，但由于得到的每张质谱图中的相同位置上都存在这个峰且峰值较大，所以可以断定为一种元素造成的。首先排除 $\text{Cl}^-$ ，虽然由
$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 R^2}{2V}$$
推算出氯离子的质量数最为接近，但加速电压是加速正离子的，氯离子应该不会进入入射缝；其次排除 $\text{Na}^+$ ，仍由公式推导， $\text{Na}^+$ 峰出现的电压应为140V左右，而实际实验中是在91V左右得到的峰，故排除 $\text{Na}^+$ ；然后对比铜电极和钼带：铜可以形成两种离子— $\text{Cu}^+$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 两种离子，计算得 $V_{\text{Cu}^+}$ 为54V， $V_{\text{Cu}^{2+}}$ 为108V，钼可以形成三种离子— $\text{Mo}^{2+}$ 、 $\text{Mo}^{4+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ ，其中 $V_{\text{Mo}^{2+}}$ 为90.2，与实验记录结果比较接近，初步断定 $^{39}\text{K}$ 峰左侧的峰是 $\text{Mo}^{2+}$ 造成的。

因为实验条件的限制以及本文不对上述峰进行详细探究，但可看出杂质元素还是会体现在实验结果中并有可能对实验结果造成影响的，而这是因为本实验进行的时间较长，灯丝电

压较高，在长时间加热的情况下有可能使灯丝元素激发形成杂质离子。而如果样品量不足的话在长时间实验后样品离子浓度降低，这时杂质离子峰可能会成为主要的峰而对实验结果造成影响，虽然作者在实验中没有出现上述极端情况，通过文献可知确实存在杂质离子取代样品离子成为主峰的情况，故样品的制备和安装步骤需要保证样品的足量，这将有助于实验结果信噪比的提高。

#### **4、实验讨论与总结**

本文作者在经过多次重复实验后最终得到了比较满意的实验结果，见图二，其中分辨率达到 32.9，比理论值 28.71 略大；丰度比达到 13.08，十分接近理论值 13.29，可以看出，经过对实验条件适当的调节，利用磁偏转小型质谱仪是可以得到比较理想的结果的。相应的实验条件为：在保证灵敏度的前提下尽可能的减小入射和出射缝宽；高真空；足量且安装牢固的样品；合适的灯丝温度（不必太高）；合适的左右聚焦电压。

#### **5、致谢**

本文参考了 06 级材料系周涛、邱琦、马勋鹏、李菁田同学的实验记录，在此向他们表示感谢！

#### **6、参考文献**

[1]吴思诚、王祖铨.近代物理实验（基本实验）.北京大学出版社,1986

[2]戴乐山.近代物理实验.复旦大学出版社,2006

[3]吕斯骅、朱印康.近代物理实验技术 I.高等教育出版社,1991