

小质谱实验中灯丝温度高真空对于实验的影响

08300300038 何正宇

摘要: 本文讨论了磁偏转小型质谱仪实验中两个关键因素——灯丝温度和高真空对于实验的影响,一共分为2个部分。第一部分中笔者利用斯特潘-波尔茨曼定律以及一定的合理近似,得到了输入电功率与灯丝温度的关系式,同时与实验数据进行了比较,并对于求得的关系式进行了修正,得到了理想的加热电流。在第二部分笔者研究了高真空的作用,认为有三个主要作用,第一是为 K^+ 离子提供较大的平均自由程,第二个原因是为了使钼带不容易烧断,第三是为了降低氯化钾的分解温度。

关键词: 磁偏转小型质谱仪 灯丝温度 高真空 斯特潘-波尔兹曼定律

1. 引言

自从1919年第一台由英国科学家阿斯顿研制的质谱仪问世以来,质谱仪器已经被多次改进,无论是在分辨率,还是在灵敏度上,都有了巨大的进步,而本实验所使用的磁偏转型质谱仪就是众多改良版的一种,它的稳定性好、定量性好、丰度灵敏度高,被广泛应用在星球探测、航天器环境分析、食品安全、药物检测等方面,与人类的生活关系密切,因此是一项非常重要而且应用广泛的技术。

2. 实验原理

磁偏转小型质谱仪由离子源室、磁偏转分析室、检测器三部分组成。其中离子源室主要由涂敷有氯化钾的钼带和法兰盘组成。当钼带通有电流时,钼带被加热,当加热到氯化钾的分解温度时,氯化钾被分解为气态的钾原子和氯原子,而气态的钾原子接触到炽热的钼带,则会被电离生成钾离子。如果配以适当的加速电压和聚焦电压,钾离子就可以通过入射狭缝,以一定速度进入磁偏转室。在磁偏转室中,不同荷质比或者速度的离子会有不同的运动半径,如果改变加速电压,固定接收缝,则可以探测到不同的荷质比离子的质谱信号。

3. 实验讨论

3.1 灯丝温度的估算

在利用表面电离源进行的质谱分析中,灯丝温度的合适与否,对于实验结果有着很大的

影响。如果温度过低而不足以使样品分解成气态,则将无法得到实验信号;而如果温度太高,根据表面电离源电离效率公式:

$$\eta = e^{[(\phi-E)/kT]}$$

式中 $\phi=4.52\text{eV}$ 为钨的功函数, $E=4.34\text{eV}$ 为电离能,因此电离效率会随着温度的上升而下降,从而使信号不易测量,甚至使信号消失。然而,由于实验设备的限制,在实验中无法得知灯丝的温度,从而使整个实验的不确定因素大大增加。为了解决这一问题,笔者提出了一种通过理论估算的方法来实时估计灯丝的温度,从而使得实验的可控性大大增强。

在此次估算中,笔者将钨带看作黑体,那么其单位面积放热与温度的关系满足斯特番—玻尔兹曼定律:

$$\frac{P}{S} = \varepsilon\sigma T^4$$

式中 P 为功率, S 为钨带表面积, ε 是黑体辐射系数,这里认为是 1, $\sigma=5.67\times 10^{-8}\text{W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$ 。由于钨带厚度极薄,所以其表面积为:

$$S = 2ld$$

l 为钨带长度, d 为钨带宽度,其中常系数 2 是考虑了钨带正反两面。将此式代入上式,并化简,可以得到温度与功率之间的关系:

$$T = \sqrt[4]{\frac{P}{2ld\varepsilon\sigma}}$$

从上式可以得出,温度与功率的四分之一次方成正比。

另外,由于钨带加热的功率都由外部电流提供,因此满足 $P=UI$,并且将钨带看成纯电阻,则有 $R = \rho \frac{l}{dh}$ 。将以上二式代入温度与功率的关系式中,可以得到电流与温度的关系为:

$$I = \sqrt{\frac{2h\varepsilon\sigma}{\rho_{res}} T^2 d}$$

同时,温度受到如下两方面因素的影响:

- 1) 如本节开头所述,由于随着温度的升高,表面电离源的电离效率会以 e 指数衰减,因此所用温度不宜过高。

2) 如果温度过低,那么离子源(氯化钾)将无法被分解,最终将导致实验无法测得想要的信号。

综合以上两点考虑,笔者认为,实验中钼带应该正好加热到氯化钾的分解温度,这样就可以在能够看到信号的情况下,尽可能地增大所要探测信号的强度,从而达到最佳的实验效果,而此时加在钼带上的电流就是笔者认为的最佳加热电流:

$$I_{best} = \sqrt{\frac{2h\varepsilon\sigma}{\rho_{res}} T_{decompose}^2} d$$

若假设氯化钾的熔化温度($T=1043.15K$)就是其分解温度,并且通过测量得到实验中钼带的宽度 $d=0.8cm$,长度 $l=1.5cm$,厚度 $h=0.8mm$,电阻率 $\rho=30\text{ ohm}\cdot\text{cm}$,可以算得最佳电流为:

$$I = 0.15A \ll I_{exp} = 6.0A$$

笔者认为,之所以会有如此大的差别,是因为钼带的释放的热量并没有完全传递给电离源(氯化钾)导致的,因此可以在推导的第一步中加入一个加热效率系数 $\eta=15.8\%$,从而修正了公式,使之更接近实验情况。

3.2 高真空对于实验的作用

一般认为,之所以要让质谱分析处于高真空下进行,原因是为了给需要被分析的 K^+ 离子提供足够的自由程,计算公式为:

$$\bar{\lambda} = \frac{4kT}{\pi d^2 p}$$

式中, k 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度, d 为离子的直径, p 为压强。在本实验中压强 p 为 $5 \times 10^{-3} Pa$, d 约为 $10^{-10} m$ 。将已知数据代入公式,则可以得到在室温($298K$)、此压强下,钾离子的平均自由程为:

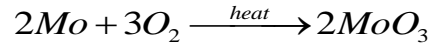
$$\bar{\lambda} = 104.7m$$

而在实验中,已知磁偏转室的半径为 $46cm$,如果假设离子以此半径走过 $1/4$ 圆弧,那么其路程为 $0.72m$,再算上从钼带出射到入射缝的距离和从出射缝射出到离子接收器的距离, K^+ 离子在磁偏转仪中最多走过不到 $1.5m$ 的距离,远远小于高真空所带来的平均自由程,说明高真空除了提供较大平均自由程以外,还有其它作用。

在这里，笔者提出另外两个原因：

1) 为了使钼带不容易烧断

在有氧气和加热的条件下，钼带极易容易与氧气结合，生成三氧化钼，化学方程式如下所示：



而三氧化钼的熔点为 795℃，远低于 Mo 的熔点（2610℃），因此被氧化后的钼带极易被烧断，从而使实验失败。同时，物质的熔点还遵循着克拉伯龙——克劳修斯方程：

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

式中 ΔH_{fus} 为熔化焓变， T_2 、 T_1 分别为在 P_2 、 P_1 下对应的物质熔点， R 为普适气体常量。

因此在高真空下，三氧化钼将更容易被熔断。

2) 降低氯化钾的分解温度

由于氯化钾为离子晶体，因此其分解温度与离子键的强度成正相关，即离子键越强，分解温度越高；反之亦然。而离子键的强度又与 K^+ 和 Cl^- 离子之间的距离的平方成反比关系。同时，处于高真空下的氯化钾晶体中 K^+ 和 Cl^- 离子之间的距离肯定要大于处于一个大气压下的氯化钾晶体中 K^+ 和 Cl^- 离子之间的距离，而这会削弱氯化钾离子键的强度，从而降低其分解温度。

4. 结论

本文研究了磁盘转小型质谱仪中两个对于实验结果影响较大的因素：灯丝温度和高真空。首先笔者利用斯特番玻尔兹曼公式得到了钼带温度和功率之间的关系，并且通过假设钼带为一纯电阻，得到了灯丝加热电流与温度的关系。此外，笔者还提出了两个限制灯丝温度的条件，并且通过理论计算得到了较为理想的实验中应该选取的电流的大小。同时，通过和实验数据的比较，对所得理论结果进行了修正。其次，分析了高真空在实验中的作用，认为高真空除了是给 K^+ 离子提供较大的平均自由程以外，还有两个原因，其一就是使除去氧气，从而防止钼带由于在高温条件被氧化进而熔断；其二是为了降低氯化钾的分解温度，并通过简述物理图像对于这个原因进行阐述和论证。

参考文献:

- [1] 戴道宣, 戴乐山. 近代物理实验 [M]. 北京: 高等教育出版社. 1992
- [2] 金若水, 王韵华等. 现代化学原理[M]. 北京: 高等教育出版社. 2005

致谢

感谢一学期以来给了我许多帮助和鼓励的周鲁卫老师、杨新菊老师、俞熹老师和乐永康老师。还要感谢我的搭档陈巍月同学, 在与她的讨论中, 我得到了许多灵感, 对于实验的认识也不断加深。

何正宇

2011 年于复旦