

磁偏转质谱仪

I. 实验背景

谱学：将粒子流（光子，电子，...）的强度按某些物理量（频率，质荷比，能量&动量，...）分类。
源 — 分离 — 检测 — 处理

质谱：将带电微粒流的强度按质荷比分类。

美国人 F.W. Aston (1877-1945) 于 1919 年制成第一台质谱仪，确定了 Ar 与 K 的同位素及丰度：

$^{36}\text{Ar} : ^{38}\text{Ar} : ^{40}\text{Ar} = 0.31 : 0.06 : 99.63$, $M_{\text{average}} = 39.948$

$^{39}\text{K} : ^{40}\text{K} : ^{41}\text{K} = 93.31 : 0.01 : 6.68$, $M_{\text{average}} = 39.102$

The Nobel Prize in Chemistry 1922 was awarded to Francis W. Aston "for his discovery, by means of his mass spectrograph, of isotopes, in a large number of non-radioactive elements and for his enunciation of the whole-number rule".

类型：Magnetic Deflection, Secondary Ion, Quadrupole, Time of Flight, Ion Trap, GCMS, LCMS ...

应用：(早期) 确定元素同位素及丰度

成分分析：混合物组分，真空中残余气体，表面组分 ...

分子量分析：聚合物，蛋白质 ...

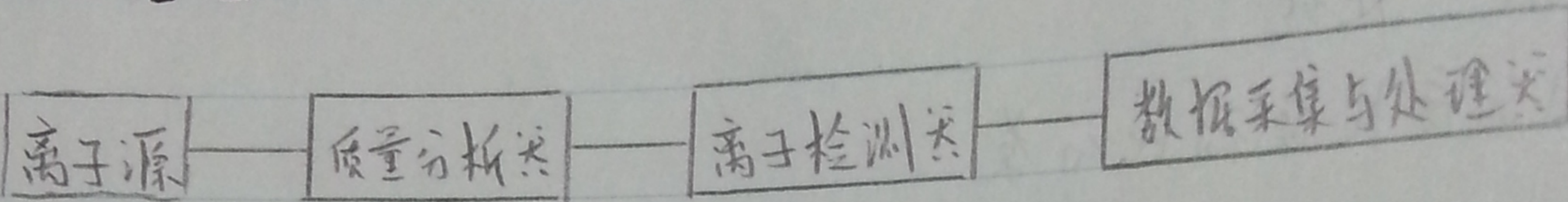
II. 实验目的

测磁偏转质谱仪分辨率

求 ^{39}K 与 ^{41}K 丰度比

III. 实验原理

质谱仪框图：



金属样品的电离效率： $\eta = \frac{n^+}{n^0} = \nu e^{\frac{\phi - E}{kT}}$

离子加速： $\frac{1}{2}mV^2 = Vq$

离子偏转： $\frac{mV^2}{R} = BVq$

离子质荷比： $\frac{m}{q} = \frac{B^2 R^2}{2V}$

- a. B, V 恒定, $\frac{m}{q} \propto R^2$, 多道检测
- b. B, R 恒定, $\frac{m}{q} \propto \frac{1}{V}$, 单道检测

分辨率： $a.$ 由仪器参数表示： $\frac{M}{\Delta M} = \frac{R}{Y_1 + \Delta Y + Y_2}$

式中 R 为分析器半径, Y_1 为物缝宽, $\Delta Y = \alpha^2 R$ 为球面像差, Y_2 为像缝宽
 α 为出射角, 由 $\alpha = \frac{\frac{1}{2}M_0 \text{ 带宽度}}{M_0 \text{ 带与物缝距离}}$ 计算。

$b.$ 由实验结果表示： $\frac{M}{\Delta M} = \frac{M_x}{\Delta M} \frac{L}{l}$

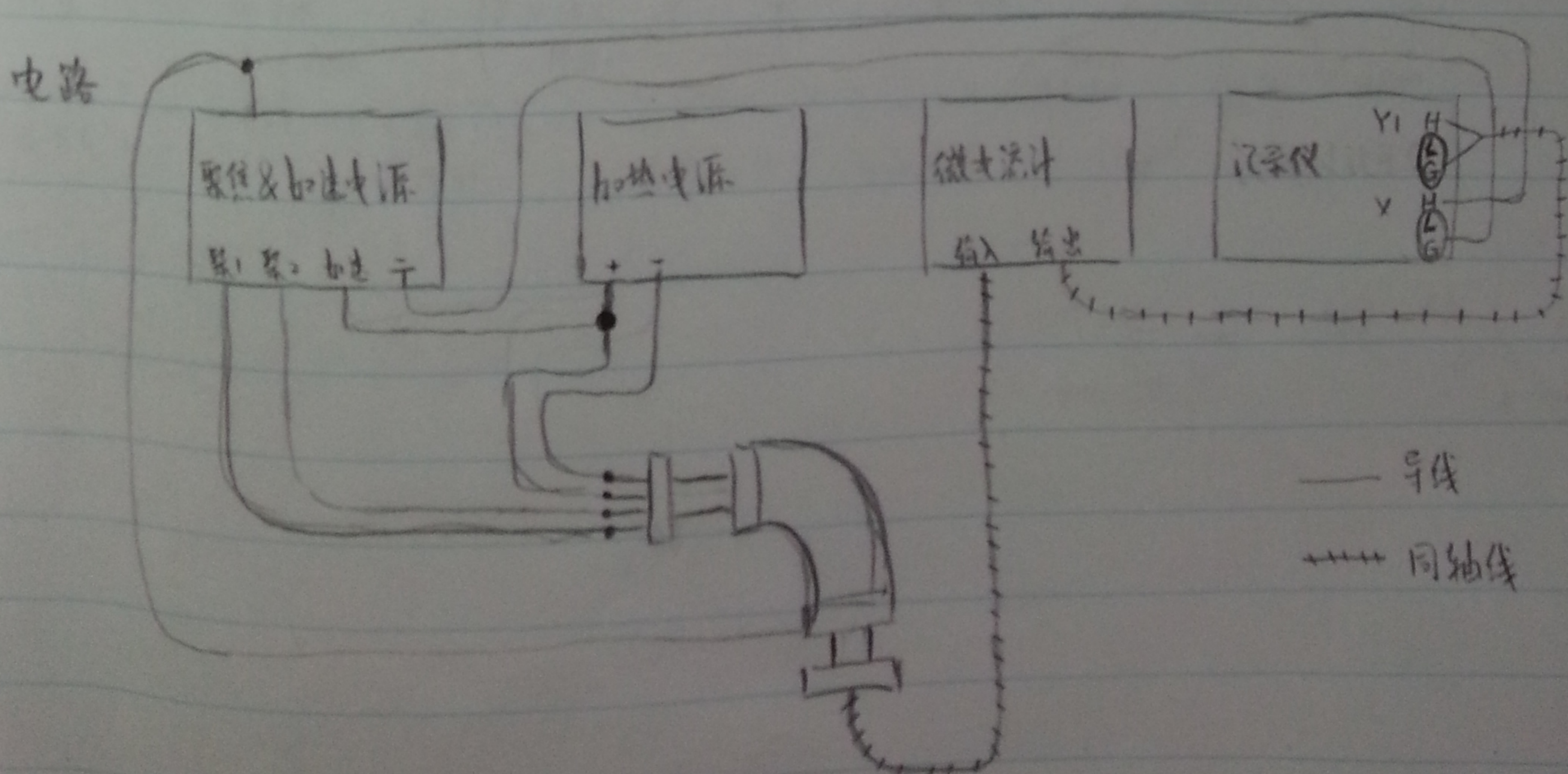
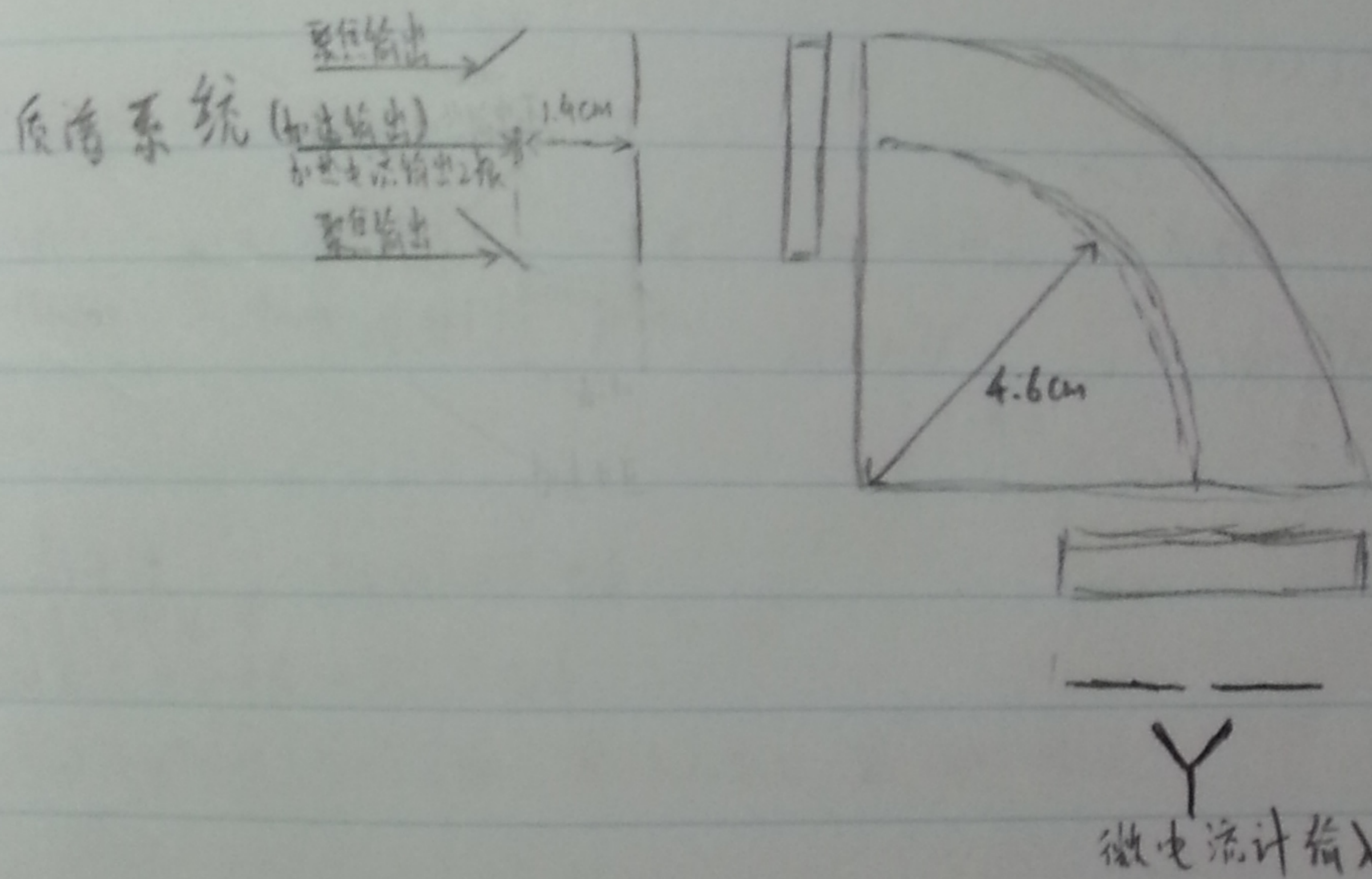
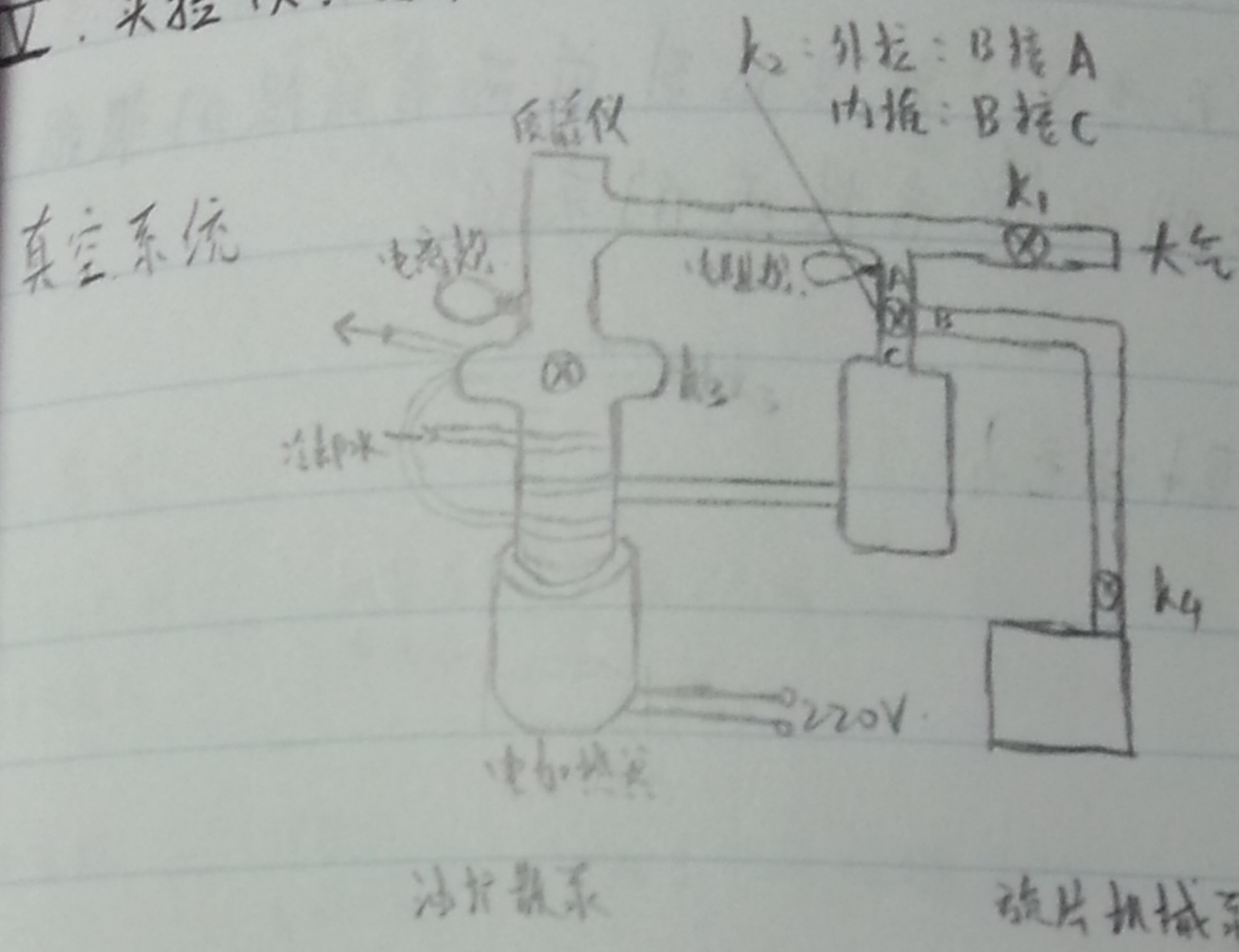
式中 L 为两峰间距, l 为一峰半高宽

几何光学

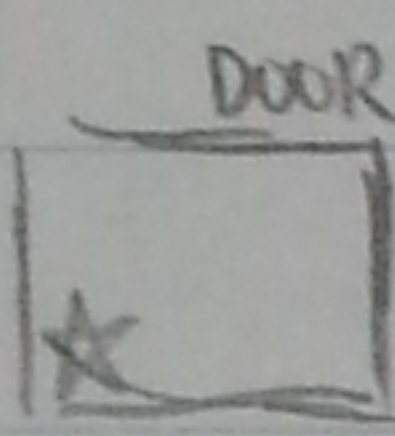
像差： $\Delta y' = B\rho^3 \cos\theta - Fh\rho^2(2 + \cos 2\theta) + (2C + D)h^2\rho \cos\theta - Eh^3$

$\Delta x' = B\rho^3 \sin\theta - Fh\rho^2 \sin 2\theta + Dh^2\rho \sin\theta$

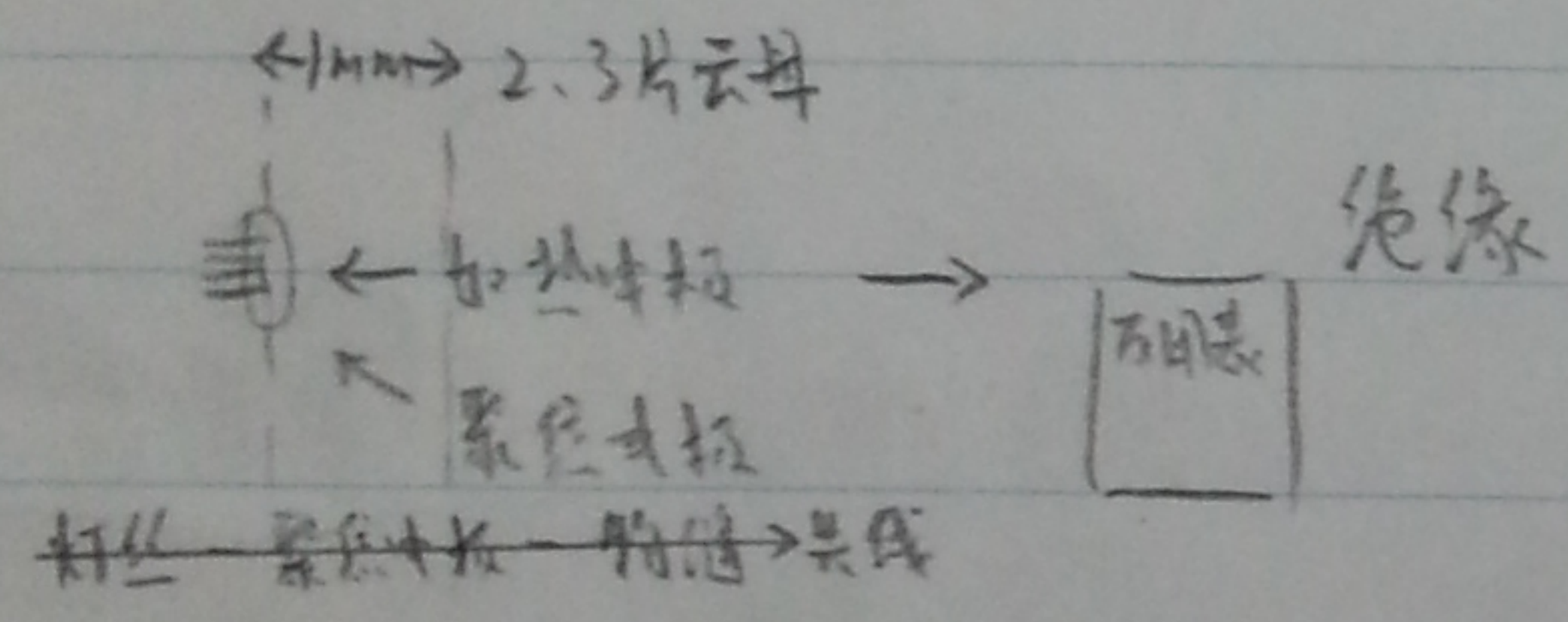
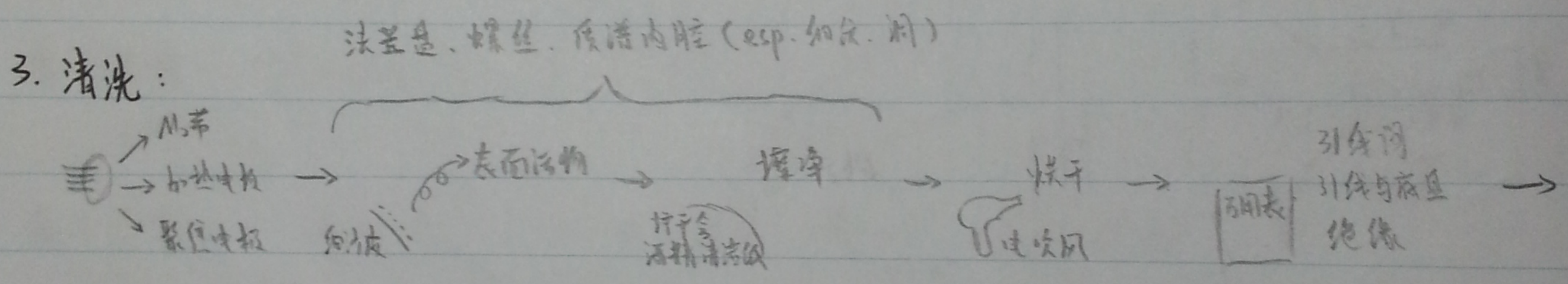
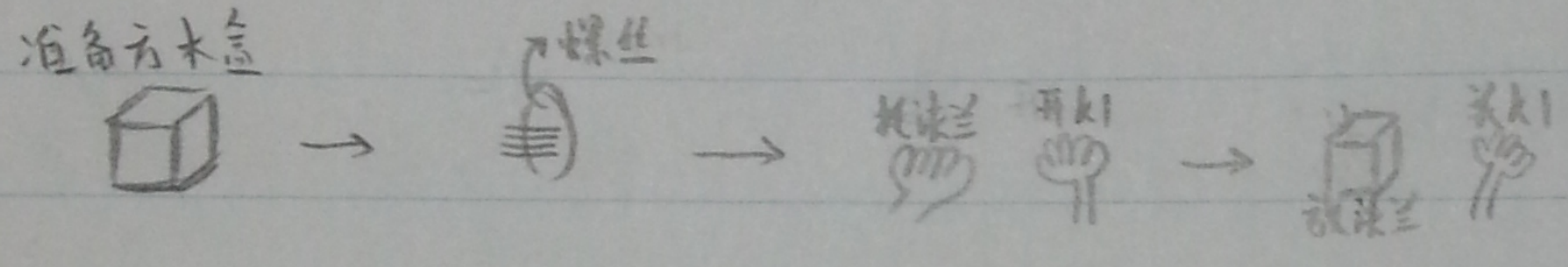
IV. 实验仪器与步骤



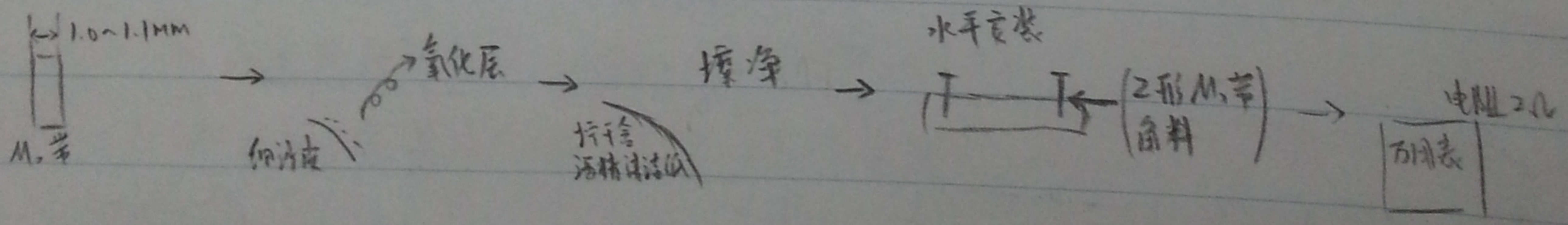
一个实验的精度由三个因素决定：原理，仪器与实验者。在原理与仪器确定的情况下，实验者的技巧将决定实验结果是毫无意义，还是达到前两者所限的精度。本实验堪称近代系列中最能证明实验者技巧的实验。

1. 选择图中所示仪器  受环境干扰少，易集中注意力

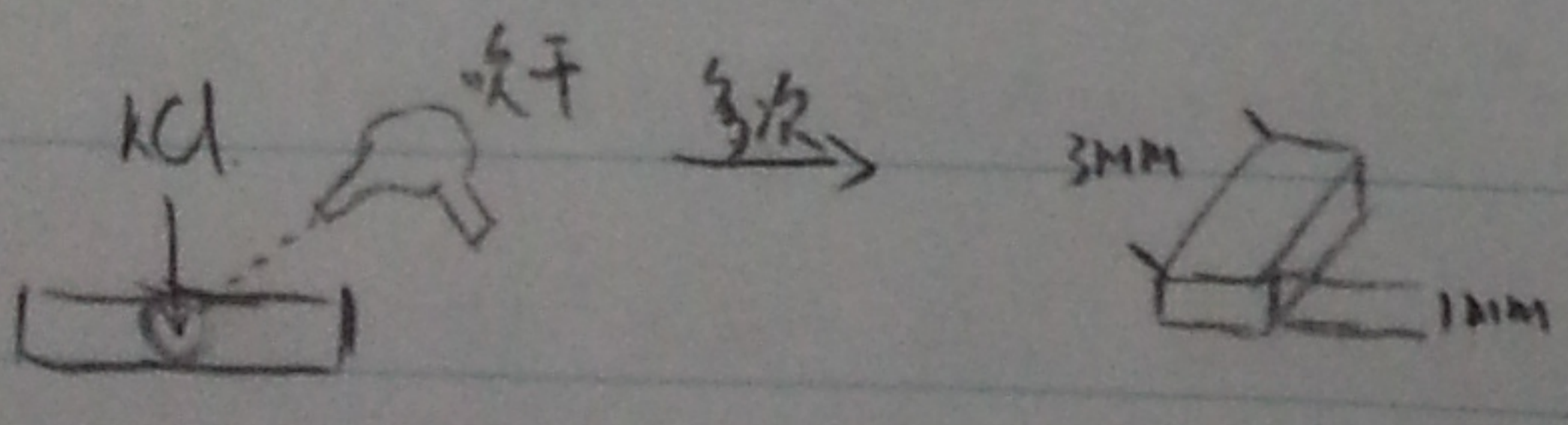
2. 卸法兰盘：



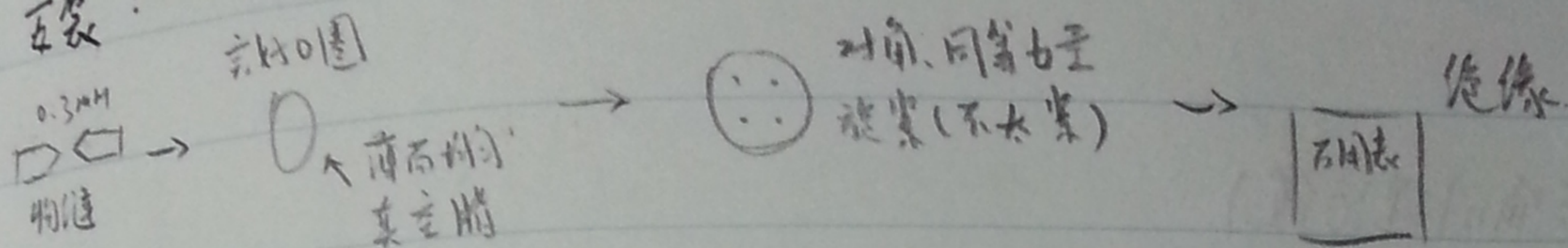
4. M₀带：



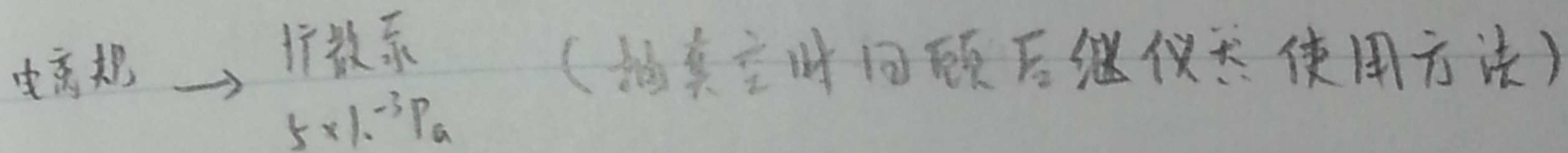
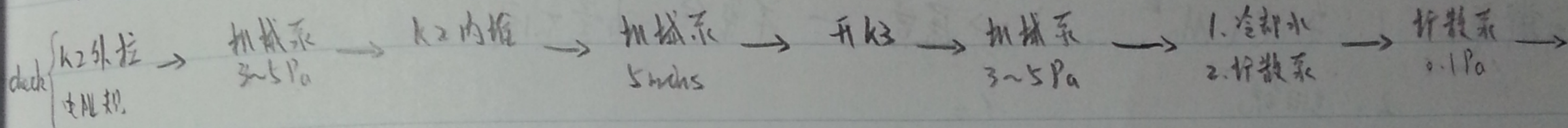
5. 制源：



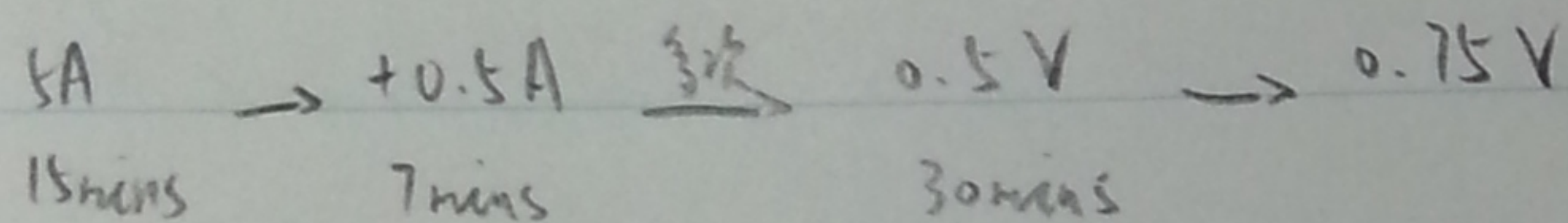
6. 安装:



7. 真空:



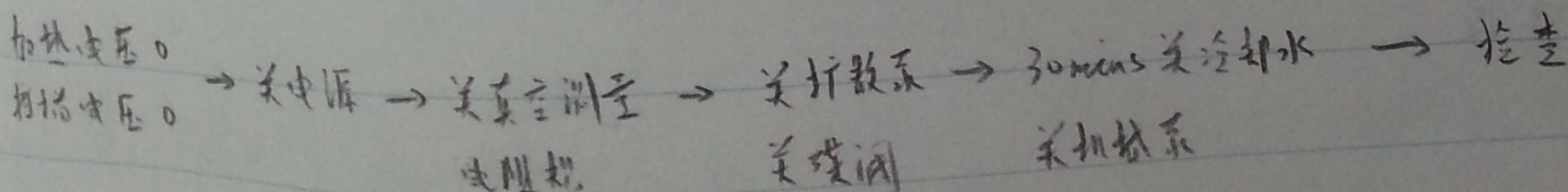
8. 加热:



9. 离子流:

与理论V相近 < SIMION 模拟结果
 调聚焦电压对称 -> 离子流最长
 扫描电压 -> 确定扫描范围: $k: 100-70V$, $N_0: 165-130V$

10. 结束:



V. 可能的~~不精~~与可能的原因

加速电压: 1. B、R 的测量 (正确的理论值)

2. 记录仪滞后 → 平移

分辨率: 1. 杂波 (M_0 ...) → 展宽 ← 单聚焦, 动量不同
计算一下, C 有物
2. "细锐"

丰度: 1. 零点: 杂波 → 抬高

2. "平顶"

正反向: 1. 扫描速度

2.

不加源: 背景: 俞: 没有信号就是背景

狭缝均小: ^{0.2mm} 分辨率

狭缝一大一小: 丰度

像缝	物缝
1.0mm	0.1mm

实验记录仪的扫描速度

整个磁场

VI. 实验记录 (2014.3.13)

讲解:

重金属, 380V电压, 锐利金属, 电吹风 (200°C)

洗手

真空度, 电接触

高压-扫描电源 "⊥" 是浮地.

未特记录部分均与“实验步骤”中所述相同, 不重复记录。

进门左手第一台仪表, 编号4

天气: 晴, 温度: 16.0°C, 湿度: 58.0%

拆卸 4 个电极螺丝, 4 个法兰螺丝, 2 个 M₀ 带固定螺丝,

从实验桌上挑选了同规格闪亮的螺丝替换我们较黑的螺丝, 以期减少杂质。

清洁后选用 RCH-642A45 电吹风, 风力较小, 避免吹跑被吹物。

检查绝缘性: 万用表 20MΩ 档, 按双手有示数, 各电极之间及与底盘示数均 (6MΩ 左右) 超量程。

剪 M₀ 带时用卫生纸持 M₀ 片, 避免手指破损, M₀ 带厚度: 1.08 mm

仪器型号: ZP-II 小型质谱仪铜带加热电源, 微电流计

ZP-II 小型质谱仪高压/扫描电源, TYPE 3036X-Y RECORDER

SG-3II 复合真空计

质谱仪 H0704332 · 213mT · 0.3mm

真空仪表: H0700873

KCl 块: 长度: 4.0mm 厚度: 1.0mm

用于计算 α

刀型尺测物缝: 0.25mm

0.25mm 刀尺可入

0.25mm + 0.02mm 不可入

12:00 收拾垃圾, 吃饭.

讲解: 真空系统的使用

装法兰盘, 用档验证 M_0 带导通. 20mV 档验证绝缘 (已调零)

本组设备由于上一组同学错误操作, 储气罐与扩散泵漏入空气, 故调 k_2 使机械泵抽储气罐, 开 k_3 , 用机械泵直接抽罐, 扩散泵, 质谱仪

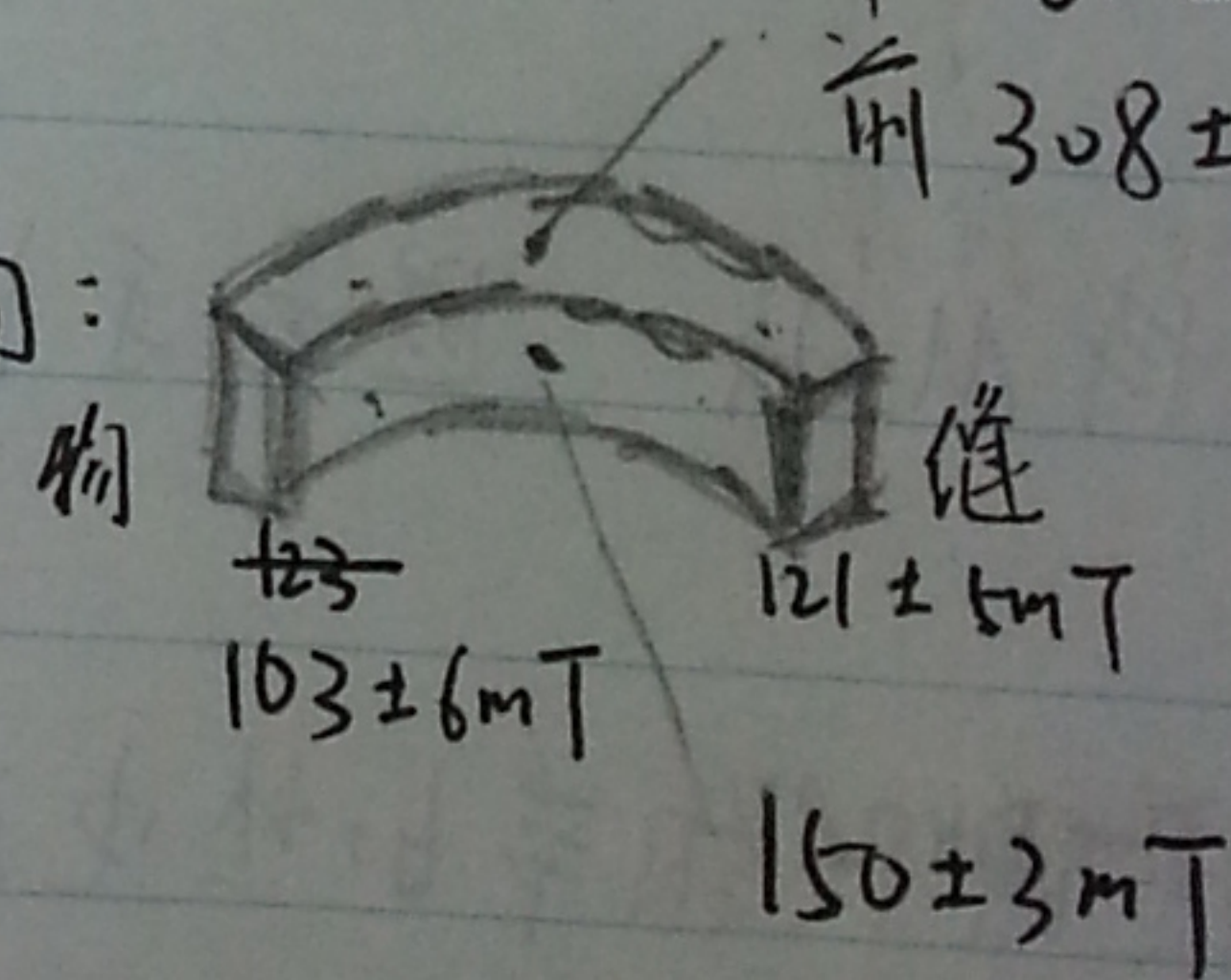
13:20 开机械泵, 热偶靴

13:25 开扩散泵 (真空度 4.0Pa) [加热电流 110mA]

13:32 扩散泵温度烫手 (真空度 3.5Pa)

后 $301 \pm 4mT$
中 $260 \pm 4mT$
前 $308 \pm 5mT$

真空系统正常工作, 高斯计测磁场:



13:50 开电离规 (真空度 0.1Pa) [发射电流 5mA]

每档指示 "0.3" 时, 切换为更低量程, 电离规发光均未熄灭

14:08 M_0 带加热电流 5.0A (真空度 4.8×10^{-3} Pa)

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 R^2}{2V}, \quad B = 2.134 \text{ T (标称)}, \quad R = 4.6 \times 10^{-2} \text{ m (标称)}$$

$$\left. \begin{aligned} {}^{39}\text{K}: m &= 39 \times 19 \times m_p + 20 \times m_n = 6.5278 \times 10^{-26} \text{ kg} \\ q &= e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} \end{aligned} \right\} V = \frac{qB^2 R^2}{2m} = 1.2 \times 10^2 \text{ V}$$

$${}^{40}\text{K}: m = 19 \times m_p + 22 \times m_n$$

$$V = 1.1 \times 10^2 \text{ V}$$

14:38 M_0 带电流 5.5A, 电压 (万用表测) $0.290 \pm 0.002 \text{ V}$, 真空 2.2×10^{-3} Pa
法兰两端 ± 0.01

14:45 M_0 带电流 6.0A, 电压: $0.312 \pm 0.002 \text{ V}$, 真空 2.0×10^{-3} Pa

$${}^{96}\text{Mo}^+ : m = 42m_p + 54m_n, \quad V = 48 \text{ V}$$

$${}^{96}\text{Mo}^{2+} : m = 42m_p + 54m_n, \quad V = 96 \text{ V}$$

$${}^{96}\text{Mo}^{3+} : m = 42m_p + 54m_n, \quad V = 1.4 \times 10^2 \text{ V}$$

14:52 M_0 带电流 6.5A, 电压: $0.345 \pm 0.002 \text{ V}$, 真空 1.9×10^{-3} Pa

记录仪开启预热 (为某内部温度稳定)

14:59 M_0 带电流 7.0A, 电压: $0.380 \pm 0.002 \text{ V}$, 真空 1.7×10^{-3} Pa

15:06 M_0 带电流 7.5A, 电压: $0.441 \pm 0.002 \text{ V}$, 真空 1.6×10^{-3} Pa

15:13 M_0 带电流 8.0A, 电压: $0.492 \pm 0.002 \text{ V}$, 真空 1.5×10^{-3} Pa

15:20 M_0 带电流 8.5 A, 电压: 0.567 ± 0.002 V, 真空: 1.4×10^{-3} Pa

15:27 M_0 带电流 9.0 A, 电压: 0.629 ± 0.002 V, 真空: 1.4×10^{-3} Pa

15:30 聚焦左: 94.3V, 右 93.2V, 加速 91.7V, 0~300V: 136V
微电流计: 10^{-9} +, 5.5 μ A

3/13

等待系统关闭时, 整理谱图记录的实验条件:

第1.2幅图使用微电流计 10^{-9} 档量程,

第2幅发现超记录仪量程后, 改用 10^{-8} 档量程

调节聚焦电压与加速电压旋钮, 使调节 0~300V 电压时左右聚焦电压与加速电压相差在 0.5V 内, 继续拍图.

VII. 数据处理与分析

本实验全部内容均写入实验报告，故该部分在报告中进行。

VIII. 实验感想

1. 什么情况下学生应该独立动手？

(1). 抽真空开始时，我们确认了 k_1 、 k_4 关闭， k_2 外拉，并打开机械泵。发现抽气声音异常；有硅油味道；并且 k_2 向里回缩，外拉后仍然回缩。我在材料系“真空技术”课程中学到过这种情况：扩散泵与储气罐已漏气。应该 k_2 内推，开 k_3 ，对整个系统抽气。但是我只是学习过，并未操作过，我担心自己的操作可能会损坏仪器，影响教学进度，因此选择请老师处理。

(2). 在加热离子源时，我计划打开加速扫描电压，微电流计与作图仪，熟悉操作。但合作者告诉我这些不能随便开，应该按步骤加热，老师最后会来开。由于我对实验仪器缺乏足够的熟悉（这是第一次使用），我担心自己的尝试会引起一些难以预料的后果，或者自己考虑不周全，就没有这样做。如果自己的行为导致实验失败，会给合作者添麻烦。

总而言之，在理论上倾向于行动，而在没有充分实践经验的情况下，选择了规避风险。

2. 对于“实验者”的理解

在预习部分，我认为“一个实验的精度由三个因素决定：原理，仪器与实验者”。当时我将实验者等同于“实验者的技巧”，我觉得只要实验者严格遵循实验步骤，细心优质地完成每一个环节，就能达到原理与仪器所限的极限精度。但是我们并未得到教材所示的谱图。这个结果让每次实验都做出很好结果的我深受触动。关闭记录仪后，我有一种虚无感，“~~一直~~相信的东西”破灭了。但我对“实验者”的理解也深化一些。对于简单基本的实验操作，如 Laue 照片拍摄，XRD，流程明确且由多次的样本生长，都是只要正确动手就好；但更多的时候实验是探索性的，实验者不是被动的最后一环，而是不断总结积累，不断进步，反作用于仪器，甚至变更实验原理的角色。做好实验不仅仅是“技巧”，可能需要漫长的积累才能最终达到预期的精度或结果。所谓“技巧”也非我原先理解的“死技巧”，而是灵活的、创造性的“活技巧”。“细心优质”地按步骤走，只是基础；真正做好实验物理，需要的远远不只这些。

3. 我心中的 F.W. Aston

阅读了 'XLIX. The Mass Spectra of the Alkali Metals' (1921)，对 Aston 研究 k 同位素的工作进行了解。他当年使用 Pt ^片 箔，滴加 K_2SO_4 、 KBr & 少量 Na_2SO_4 混合溶液制源 (Na 做为参考)；真空方面，由于没有扩散泵，他使用电清除方法除气；检测方面，由于没有微电流计，他使用照片底片检测离子流。经多次不成功的尝试，最终他得到了高强度的 ^{39}K 和极微弱的 ^{41}K ，并且这个结果 "cannot be reproduced as illustrations"。这个调查推翻了我预习报告中 "Aston 测定了 ^{39}K 、 ^{40}K 、 ^{41}K 相对丰度的说法。对于历史信息的查证必须看原始文献。

(实验物理)

深入研究每一个物理英雄，都令我覺得他们和我们越来越近。“离子源耗尽”，“抽不上真空”，“调不好参数”，既是我们的麻烦，也是 Aston 的苦惱。勤奋工作，保持良好的实验习惯，坚持对问题的敏感，当机遇（灵感）到来，我们也有可能 make a difference.

4. 读陶李报告

质谱实验最令人困惑的部分就是加热部分，阳离子在经过物缝、分板室、像缝后，强度很弱，难以判断没有信号是因为阳离子发射量不够，还是电场磁场未调节好。陶李等人的精妙之处，就是利用前级高强度的信号，以聚焦电极收集（利用现有仪器与设备）。我越想觉得优美。想做到这样，要抓住实验中最困惑的部分，深入思考。

第二次实验

I. 实验目的

验证“双峰”现象由倾斜机身与偏斜磁铁造成（而非 $[kM_0]^{4\alpha}$ ）

验证前级检测的可行性（对聚焦电极的收集效率有疑问）。