

支撑负离子检测的关键技术

刘文贵

(宜昌地矿所同位素室 宜昌 443003)

摘要: 本文重点阐述了本人在探索过程中遇到的疑难问题及解决问题的有效方法: 消除电子流对高压系统的影响, 负高压的产生和提高荷载能力, 磁场反相, 离子信号反向和自动控制的改造。

关键词: 热电离质谱; 负离子检测; 质量曲线; 线性; 自激振荡; 反馈

中图分类号: O657.63; O323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2002)01-0038-05

负离子检测具有灵敏度高, 发射温度低等优点, 是质谱学领域近几年发展起来的高新技术。目前, 世界各大质谱厂家纷纷采用这一技术装备自己的拳头产品。MAT262, TRITON(Finnigan 公司), 以及 Sector54 (Micromass 公司) 等热电离质谱上均含这一技术。而早期的 MAT260, MAT261 和 VG354 等质谱仪上却没有这一技术。

负离子分析技术随着质谱技术的发展日渐成熟, 很多从前难以涉足的同位素分析测试领域因为有了新的测试手段开始兴旺起来。B、Re-Os 等热门同位素分析因为有了负离子检测手段而变得简便易行。

在我国的百余台热电离质谱仪中, 具备负离子检测功能的约占 7%, 如果从这一数字中去除只作专门用途的仪器, 则只占 2%。因此, 开发出具有自主知识产权的负离子检测系统, 来装备我国已有的质谱仪, 意义重大, 因为进口一台新的质谱仪需 600 多万元人民币。

在国外, 负离子检测技术的开发走过了一段漫长的历程。结合我国实际情况, 经过反复实践, 本人在这一领域取得突破性进展。利用可调多接收的 MAT261, 成功实现负离子检测, 取得非常满意的数据(见图 1)。经过适当调整, 这项技术

同样可以在其它型号的质谱仪上推广。

概括起来, 主要应攻克以下几项技术难题:

表 1 同一样品($H_2B_4O_7$)检测结果对比

Instrument	Mat261	Mat262	Triton
43/42(BO_2^-)	4.00121	4.00132	4.00105
Ref. Std. (%)	0.02	0.02	0.001
Blocks	50	30	18

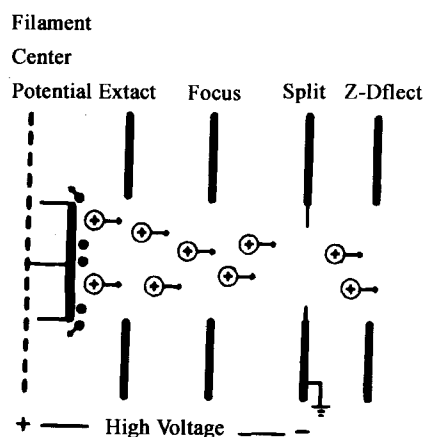


图 1 正离子的电离

收稿日期: 2002-03-18

作者简介: 刘文贵(1965~), 男(汉族), 湖南娄底人, 副研究员, 仪器维修专业

1 电子对电场(高压系统)的影响

我们知道, 热电离质谱的电离是靠灯丝加热进行的。在产生离子的同时, 也产生了大量电子。正离子和电子极性相反, 不可能朝一个方向运动。负离子情况则不同, 电子会伴随它们朝一个方向运动。电子和负离子在运动过程中会发生碰撞, 形成杂散电子, 再加上其它原因形成的杂散电子, 它们不规则地溅射到离子源的各极片上, 严重干扰电场稳定性(见图 2)。另外, 非杂散电子获得足够能量后, 将不断轰击离子源狭缝(只有数百微米), 造成狭缝变形甚至损坏。要抑制电子的影响, 在电场中必须图增加另外一种力量。这种力量对离子的运动影响很小, 却足以使电子离开电场区域。最合适的办法就是在离子源(电场区域)的适当位置插入一永久磁铁。磁感应强度的强弱可由实验决定。

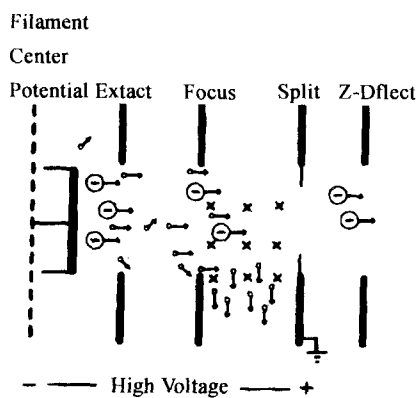


图 2 负离子的电离

根据带电粒子在静电场及磁场中的运动规律, 容易推出以下公式:

$$R_i/R_e = (m_i/m_e)^{1/2}$$

其中, R_i 、 R_e 分别代表离子和电子的偏转半径, m_i 、 m_e 分别代表离子和电子的质量。根据上述公式, 可以计算出 BO_2^- 的 $R_i = 280R_e$ 。(注: $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$, BO_2^- 的质量数为 42 和 43, 电子质量仅为质子质量的 $1/1840$)。可见, $R_i \gg R_e$ 。如果 $R_e = 10 \text{mm}$, 则 $R_i = 2800 \text{mm}$, 离子的偏转半径大得多, 说明, 永久磁铁对它的影响极小, 而这种影响完全可以通过调整电场参数(分压参数)加以解决。因此, 选择合适磁感应强度的磁铁, 可以达到抑制电子而不影响离子的目的(见图 3)。然而, 这种抑制是不彻底的, 因离子源空间的限制, 永久磁铁的体积也受到限制, 作用是有限的, 电

子的影响依然存在, 还必须增强电场供电单元的荷载能力。

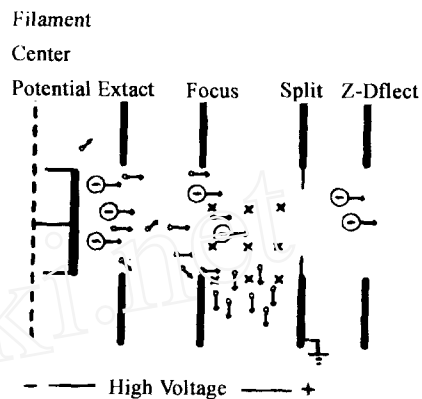


图 3 电子抑制原理图

2 负高压的产生及分压系统的荷载问题

2.1 正高压的组成及工作原理

高压是电场的供电单元。要使质谱仪既能检测正离子, 又能检测负离子, 从离子源到接收器这一段是正负离子共有的运动路径。从图 1 和图 2 可以看出, 负离子只有在反方向的电场中, 才能取得与正离子一致的运动方向。也就是说, 检测负离子时必须用负高压供电。因此, 对高压系统提出了新要求: 既能产生正高压, 又能产生负高压。为了抵御杂散电子对电场的干扰, 负高压部分必须有更大的荷载能力。

产生负高压, 并非简单对调正高压输出的两极, 它涉及仪器结构及较复杂的线路控制问题。简单对调将导致高压短路, 非常危险。

热电离质谱仪的正高压系统通常由高压产生系统和分压系统组成。高压产生系统(见图 4), 采取高频自激振荡(100 kHz)、变压器传输、倍压整流、取样电压与参考电压相比较的大回环反馈工作方式, 输出 10 kV, 稳定性优于 $10^{-6}/\text{h}$, 荷载能力 4 mA。如果离子源只需单一的高压供电(即无需分压系统参与), 这些参数可以满足负离子检测要求。但离子源是由多个极片组成的, 需要各种不同的高压。除非研制多个负高压产生系统(从体积、成本上讲, 不合算, 且不利于“峰中心”调节), 否则, 分压系统必不可少。因此, 利用已有的高压产生系统, 通过改造, 实现正负高压的产生, 是最理想的。而提高荷载能力的任务可以留给分压系统。因高压系统工作于高频、高压

环境,对材料有特殊要求,从材料、工艺及线路角度讲,实现负高压的产生都不太容易。况且,正负

高压的输出值要保持相等,也需要费功夫。

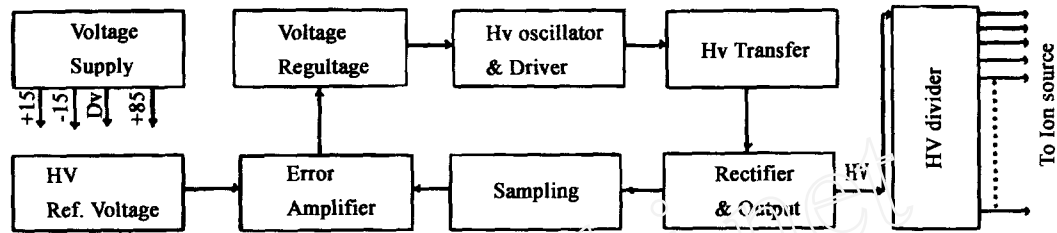


图 4 高压产生及分压电路方框图

2.2 影响分压系统的主要因素

分压系统由分压电阻等构成,提供离子源各电极所需的不同高压。该系统自身消耗 3.33 mA,即额外荷载能力不超过 0.67 mA。对负离子检测而言,分压系统的主要负载是离子流与电子流。离子流一般在 10^{-11} A 量级,对电场的影响可以忽略。电子流随带温变化而变化,最大可达 mA (10^{-3} A) 量级,是导致电场不稳的主要因素。原因是分压系统输出阻抗大,荷载能力差,容易受负载变化的影响。这种影响达到一定程度时,会引起电场不稳,严重时,无法有效捕捉离子流信号。从这一意义上说,提高该系统的荷载能力是负离子检测技术成败的关键。

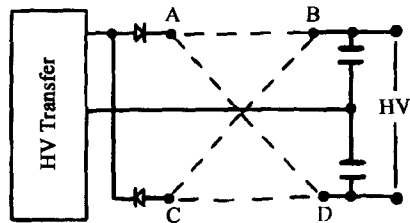


图 5 倍压整流及转换

2.3 负高压的产生

在图 5 所示的倍压整流电路中,如果 A 与 B, C 与 D 相连,则 HV 的输出为正极性,如果它们交叉相连,则为负极性。显然,在正高压系统的倍压整流部分增加类似的转换装置(见图 6),就可使高压极性反向,产生负高压。

高压反向后,取样电压也反向。参考电压决定高压输出的大小,取样电压应与之保持极性一致。它们的差值经过比较放大后,馈送至电压调

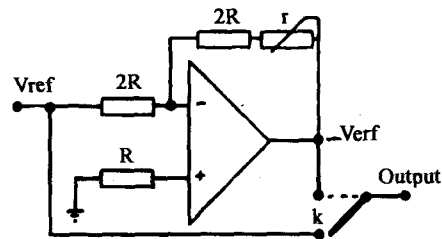


图 6 参考电压倒向放大及转换

整部分,实现对高压的跟踪,使其保持稳定。因此,设计一个参考电压倒向放大电路,放大倍数在 -1 左右可调,既满足了取样电压与参考电压的同极性比较要求,又实现了正负高压输出值的一致(见图 7)。参考电压的转换由自动控制电路统一完成,从而解决了负高压的产生问题。

2.4 如何提高分压系统的荷载能力

在电子线路中,"跟随器"具有荷载能力强的特点。如果在分压系统中引入类似的"负高压跟随器",同样可以提高它的荷载能力。

普通跟随器通常跟随低压,对于几千伏的高压,必须采取特殊措施。我的办法是:高压取样→比较放大→驱动→提升→输出→反馈。这是一间接跟随过程(见图 7)。设计时考虑了以下几个问题:

- 离子源有多个电极,因此,要有多个跟随线路。
- 跟随器要能自动识别正负高压,而且只跟随负高压。
- 优选元器件,保证所跟随电压漂移小于 0.01 V/h。

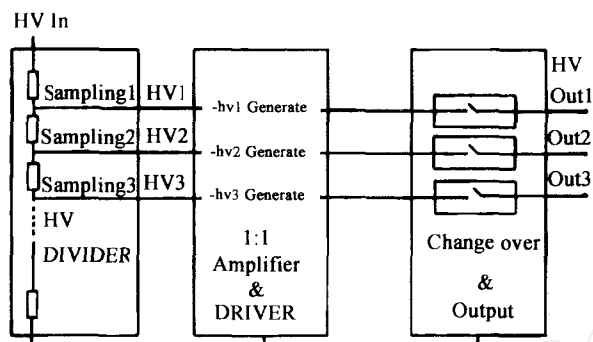


图 7 分压跟随方框图

- d. 荷载能力大于 4 mA。
- e. 分压系统剩余空间可容纳所有跟随器。

3 正反相磁场的匹配问题

根据洛伦兹力判定规则,要使负离子的运动轨迹与正离子一致,磁场也必须反向。

现代质谱采用计算机控制,而其中最重要的一点,就是对磁场的控制。在高压一定的情况下,计算机通过标定好的质量曲线来识别磁场。质量曲线的好坏关系到检测数据的好坏。

质量曲线的标定是由多点回归而成的。通过已知质量数的离子流信号,让计算机识别该质量数所对应的磁场值,并在较大的质量范围内多次识别,就可以在这一质量范围内描绘出一条质量数与磁场值的对应曲线。这样,计算机就可以根据曲线输出合适的磁场值,找准相应的质量数。

目前,正离子质量曲线的标定有足够多的质量数可供使用,负离子质量曲线标定,受分析方法的限制,可供选用的质量数较少,光靠其本身,很难实现精确标定。将分析正离子的质量曲线移植到负离子,再将要分析的负离子的质量数标定进去,是解决问题的唯一方法。但必须解决以下几个问题:

1. 正负高压的绝对值必须相等。
2. 反向后的磁场应具备正向磁场一样的线性和稳定性。
3. 磁滞对正反磁场的影响应一致。

高压和磁场共同决定离子偏转半径,改变高压也就改变了质量曲线。关于正负高压数值的一致性,在上面已有涉及,这里不再重复。

在实践中,我们发现,即使磁场很稳,如果线性不好,质量曲线也很难标定,也就很难实现准

确检测。因此,磁场线性和稳定性处于同等重要的地位。磁场线性与磁场探头的工作条件及磁场板的线路设计有关。较早期的质谱通常采用霍尔探头。这种探头与供电电流、温度及所处的位置关系密切。磁场反向后,应保持这些参数的一致性。磁场板内一般设有线性校正电路。为保证正反向磁场均有良好的线性,对这部分线路要作相应调整。

磁滞是磁感应现象中的固有特性,只和铁芯材料有关。通常,在磁场板内设有补偿线路。补偿程度应根据每台仪器的具体情况而定。当磁滞影响较大时,也很难标定好质量曲线。

磁场反向可以直接反向,难点是处理好上述相关问题。

4 离子流信号的反向问题

离子流信号的接收,通常采用法拉第杯,电子倍增器(包括离子计数器)。法拉第杯接收的离子流信号经过高增益,高输入阻抗的运算放大器反向放大。这样,对正离子,输出的是负电压信号,对负离子则是正电压信号。

我国绝大多数热电离质谱仪的数据采集只针对负电压信号。为充分利用正离子的数据采集系统,在负离子接收时,必须增加倒向放大线路。虽然放大倍数只是一,但应满足以下要求:

1. 有足够大的开环增益,实现全程线性运算,确保良好的运算精度。
2. 有足够低的噪音,以保证良好的基线。
3. 有足够低的漂移,以保证良好的 GAIN 稳定性。
4. 有专门的基准源,保证负离子检测时校正 GAIN 系数。

5. 在接收正离子时,该倒向系统可以很方便地去除。

以上是保证高质量检测数据的基本要求。从电子线路设计角度讲,中间环节越少,不稳定因素就越少,线路也就越可靠。选用优质元器件,尽可能优化线路,才能满足上述要求。

5 自控系统

综上所述,新增的部分有:

1. 电子抑制系统。
2. 负高产生及控制系统。
3. 反向磁场的转换与控制系统。
4. 离子流信号倒向放大系统。

为简化操作,应增加自动控制系统,实现上述各部分内部及各部分之间的自动转换。这样,正负离子分析之间的转换就不需复杂的操作。

6 软件系统

基本沿用分析正离子的软件系统,新增负离子质量曲线标定及调用功能。

通过上述改造的热电质谱仪同时具备了正

负离子检测功能。负离子检测技术的成功开发,为我国同位素质谱仪深层次的升级改造工作开辟了新的途径,有利于进一步拓展同位素研究与测试领域。

参考文献:

- [1] 曹萱龄主编. 物理学(中册). 北京:人民教育出版社,1982年4月。
- [2] 康华光主编. 电子技术基础(上、下册,第二版). 北京:人民教育出版社,1982年10月。
- [3] 张耐文主编. 高频电子线路. 北京:人民教育出版社,1983年2月。
- [4] 《晶体管脉冲电路与数字集成电路》. 北京:人民邮电出版社,1979年12月。
- [5] Finnigan MAT. Service Manual & Schematic Diagram for MAT261. Feb. 1984.
- [6] Finnigan MAT. Service Manual & Schematic Diagram for MAT262, Jun. 2000.
- [7] Finnigan MAT. Training Course for TRITON-TI. Apr. 2000.
- [8] Finnigan MAT. Service Manual & Schematic Diagram for TRITON-TI. Feb. 2001.

Technologies for Negative Ions Detecting

LIU Wen-gui

(Yichang Institute of Geological and Mineral Resources, Yichang 443003, Hubei, China)

Abstract: Difficulties in the project and the methods of how to overcome them have been given in the paper: excluding effect from electron for heigh voltage plate system, construction of negative heigh voltage system, reverse of magnetic field, redirection of ion signal, and reconstruction of automatic-control system.

Key words: TIMS; negative ion detection; calibration curve of mass; linearization; self-sustained oscillation; negative feedback