

影响磁式 TMS 测量准确度的主要因素

刘文贵

(湖北宜昌地矿所同位素室, 湖北 宜昌 443003)

摘要: 测量准确度是热电离质谱(TMS)的重要指标, 对于使用年限较长的TMS, 造成准确度下降的因素很多, 分析判断更复杂。为了准确、系统地了解其中的主要原因, 本文从TMS的基本工作原理出发, 对影响测量准确度的主要因素, 如离子束的角分散、能量分散、电磁场稳定性、多接收器的形变和位移、电子倍增器的衰老和放大器增益的差异等及相应的解决办法作了较深入的探讨。

关键词: 准确度; 热表面电离; 分馏效应; 磁场探头; 虚拟放大器

中图分类号: O 657. 63; O 463. 2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2002)02-0120-10

准确度是指测量值与真实值接近的程度, 是衡量分析仪器状况好坏最直接的指标。TMS的准确度通常用标准物质的多次测量值来评价。要了解影响磁式TMS准确度的确切原因, 就必须了解它的工作过程。我们将它的工作过程分为电离、能量聚焦、质量分离、信号接收与数据采集等, 并以此顺序分别讨论。

1 电离

TMS是采用热表面电离方式的同位素质谱仪, 这种特殊的电离方式是TMS区别其它质谱的显著标志。因此, 从电离过程, 乃至电离过程的准备阶段—样品装载过程开始讨论, 更有助于我们加深对此问题的全面了解。

1.1 支架构成及样品加载

如图1所示, 支架(Holder)由金属底板(Base)、绝缘体(Insulator)及两根电极(Poles)组成。底板下端的弧线与样品转盘配合, 确定每个样品在转盘上的位置; 上端的凸出部分与屏蔽罩缝隙吻合, 固定屏蔽罩; 中部的两个小孔内填充有绝缘材料, 即使小孔中心的电极有良好的机械接触, 又能与底板之间保持电隔离。以金属底

板为界, 两电极的左半部分垂直于底板, 当转盘转动使它们与带电流供电触点接触时能够获得电流, 供带加热; 从左延伸至右的电极按单、双带分, 存在差异, 图1是双带支架结构图, 在距底板约1cm处, 电极向上折成直角, 形成两个“触角”。带呈条“J”状, 宽约0.7~0.8mm, 厚约0.03mm, 由Re、W、Ta等高纯金属材料组成。带的两侧被分别被点焊在靠近“触角”的顶端处, 即使在高温下也有良好接触。样品施加在带的中央, 在专用装置上完成, 过程如下: 经过化学处理的样品溶液, 由移液器(μL 级)移至带上; 在大气状态下, 带电流在0.8A左右, 烘干样品; 经过数秒钟的大电流灼烧, 使样品充分氧化。

样品加载过程见图2。由于各种样品加载方法不尽相同, 这里只涉及最一般的流程, 未提及多次加样及发射剂的添加等。

样品加载是TMS分析必不可少的重要环节, 要提高分析数据的准确度, 就必须提高样品加载的质量。通常情况下, 加载后的样品痕迹位于带的中央, 约占带长的三分之一。如果该痕迹覆盖整个带面, 一方面会使单位时间内的样品消耗量增加, 影响数据采集时间, 加速离子流信号

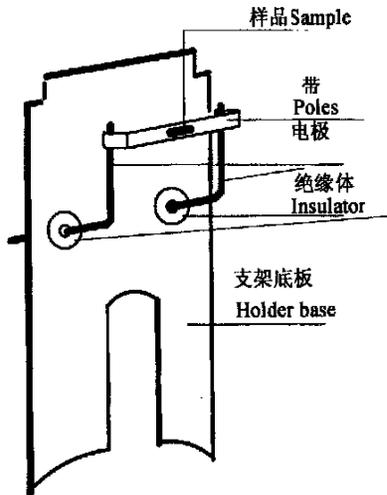


图 1 双带支架的结构
Fig 1 Filament holder and sample

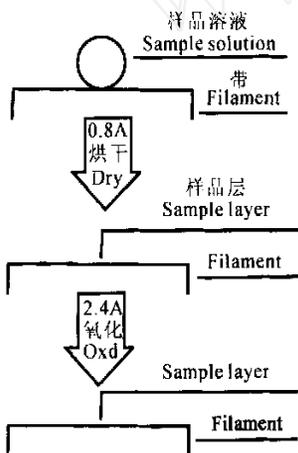


图 2 样口加载过程
Fig 2 Sample loading procedure

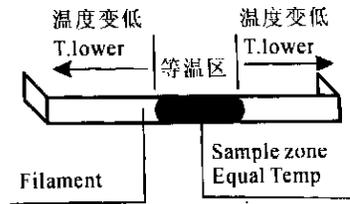


图 3 同一带的温度变化
Fig 3 Temperature difference

好的真空状态下, 当带加热至一定程度时, 样品分子获得足够能量, 出现电子得失, 变成离子, 实现电离。一般将电离达到稳定状态时即离子流信号相对平稳时的带温称为电离温度。不同物质的电离温度不同, Nd (金属离子) 的电离温度为 1800 左右, 而 Sr 则约为 1250 。

电离后的离子在电场作用下, 朝离子源狭缝方向运动。由于样品的外层分子几乎不受阻挡, 当接近发射温度时, 更容易被电场拉走, 形成我们通常所说的“表面离子”, 见图 4。“表面离子”是电离尚未完全平稳时形成的, 分馏大, 且信号衰减快, 在这种状态下采集数据是不能准确反映样品真实情况的。

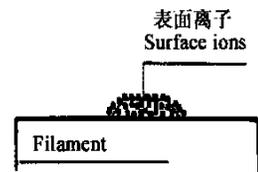


图 4 双带支架的结构
Fig 4 Surface ions

衰减; 另一方面, 带的不同区域温度有差别, 带中心温度相对均匀, 两端温度相对较低, 这种差别使带上不同区域的样品出现不同的分馏比, 见图 3。造成样品分散的主要原因是带在去气后, 在大气状态下放置时间不够, 没有充分氧化。另一种情况是, 如果灼烧电流太大或灼烧时间过长, 将产生样品剥落现象, 造成绝对样品量减少。与对待低含量样品一样, 为了增加这种样品的信号强度, 往往采用增加工作温度的办法, 但又将导致信号衰减过快, 数据采集时间缩短以及分馏效应加大等负面影响, 也难以满足准确度的要求。

1.2 升温

加载好的样品随转盘一起进入离子源, 在良

1.3 带的影响

带是样品的载体, 又是热能产生与传递的媒介。首先必须保证带的纯度, 如果带本身中含有待测元素, 将形成无法扣除的本底影响。其次是带中抑制发射的元素应尽可能少, 这样才能保证样品分子顺利电离。因此, 使用新带之前最好先进行本底检测。

带的影响还体现在带的形状上。带的形状不规则将直接影响准确度。假设带的宽窄不一致, 那么, 窄的一侧温度高, 宽的一侧温度低, 如图 5a 所示。即使样品位居中央, 也会因带温的梯度分布产生多种分馏情况, 无法达到均匀一致的电离状态。同样, 厚薄不均的带也会产生相同的结果。如果带面粗糙, 边缘有毛刺, 或者带面出现折

皱,如图 5b 所示,将在带面形成多个样品区和温区,既加大分馏,又丢失信号。须知,电子透镜参数调节系统是为正常情况设计的,无法兼顾各种极端情况。

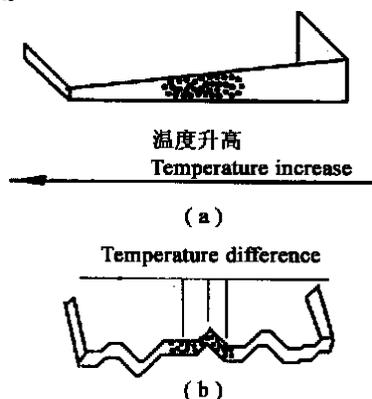


图 5 形状不规则的带
Fig 5 Uneven filament

1.4 支架变形的影响

支架的影响体现在两方面,一是支架形状的变化引起带的位置变化,样品无法在正常位置电离,加大电子透镜参数调节难度,增大分馏;二是支架漏电造成的影响。图 6 是支架的顶视图,电极与金属底板之间由绝缘材料实行电隔离。正常情况下,两个电极与底板之间有较大的电阻,通常应大于 $20\text{ M}\Omega$,电极上的电流几乎全部集中在带上。由于电极与炽热的带长期直接接触,绝缘体会逐渐老化。另外,样品杂质及杂散离子难以避免地会溅射到绝缘体上,加大它的导电性。这样,电极上的电流就有一部分通过绝缘体流经金属底板。这部分电流很不稳定,直接引起带电流不稳,导致离子流信号不稳。另外,带电位“悬浮”于高压上,因绝缘体电阻变化的随意性,带中心电位也随机波动,导致离子流信号波动。我们知道,在离子流不稳状态下采集的数据是不会非常准确的。

1.5 屏蔽罩的影响

屏蔽罩的作用是阻挡样品中的杂质及杂散离子。如果清洗不当或使用年限太长,因带与屏蔽罩靠得很近,屏蔽罩里的残余物是可以被电离的。

1.6 试剂的影响

由于样品是溶解于试剂里,因此对试剂进行本底检测也是十分必要的。

1.7 真空度的影响

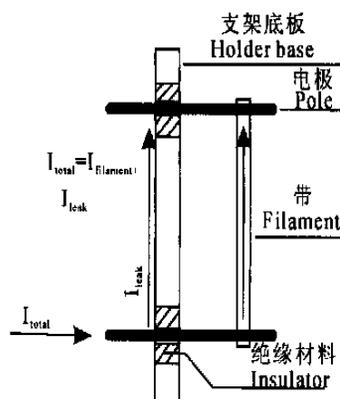


图 6 绝缘材料漏电
Fig 6 Insulator leak

质谱分析应在高真空下进行,因为在不好的真空状态下,离子会与气体分子碰撞,引起离子束发散和散射。

2 能量聚集(电子透镜参数调节)

电离后的离子,只有在电子光学系统中获得足够的能量与良好的聚焦,才能为下一步的质量分离创造必要的条件。虽然 TMS 的能量分散较小,但如果电子光学系统的电参数不合适,或电子光学系统本身出现问题,也将导致较大的分馏。要保证较高的准确度,就必须注意其中可能出现的问题。

2.1 高压系统

高压系统是能量聚焦的能量源泉,本身必须有很好的稳定性。虽然该系统设计有自身的直流稳压电路,但当市电变化超过它的电压范围时,同样会引起高压不稳。市电尖峰干扰不仅破坏高压稳定性,而且会破坏高压本身。服役期限较长的 TMS 上配备的净化稳压电源,随使用年限的增加,会降低性能,甚至损坏。这些因素都会降低高压稳定性。高压系统自身性能取决于元器件性能,尤其是高耐压元器件的性能。如果这些元器件老化,将出现高压不稳、纹波电压增大等现象,这对准确测量是不利的。

2.2 电子透镜电压

从理论上讲,电子透镜的任务是使所有电离出来的离子都有同等机会获取能量,顺利到达后面的质量分析器。但受透镜几何形状和透镜电压的限制,只有部分离子能达到此目的,相当数量的离子在运动过程中损失掉了。为极大地限度地减

少在此过程中的损失, 必须使电子透镜与电子透镜电压有最佳的匹配, 尽可能降低发散角和能量分散, 减少不平衡分馏。实际工作中, 电子透镜电压的漂移与不稳, 透镜电压调节不合适, 均会造成较大分馏。

TMS 的电子透镜供电方式多种多样, 有的采取单独供电形式, 即每个透镜一个单独高压; 有的采取分压方式, 由统一高压分出几组高压。不管采取那种方式, 当高压对尘埃的特殊吸附作用达到一定程度时, 都将造成漏电, 破坏透镜与透镜电压之间的最佳匹配, 见图 7。

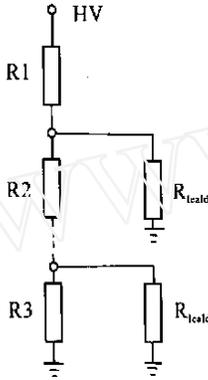


图 7 高压漏电
Fig 7 HV leak

2.3 离子源

离子源是电子透镜与绝缘材料的机械组合, 是质谱仪的心脏。良好的电接触与电绝缘是使其保持良好工作状态的前提条件。由于 TMS 特有的进样方式, 离子源总是处在外力作用下工作的。电子透镜电极有时会因外力的作用而脱落, 绝缘材料也会因频繁的杂质及离子溅射而降低绝缘性能, 两者都使离子源处于不正常工作状态, 引起较大分馏。

3 质量分离

由于绝大多数 TMS 采用磁分析器, 所以, 这里讨论的是磁场中的质量分离对准确度的影响。

从物理学中的磁场理论中知道, 当带电粒子运动方向与磁场方向垂直时, 洛伦茨力最大。要使磁场完全有效地作用于带电粒子, 必须做到:

(1) 磁场缝隙所在的平面平行于离子流的运动方向, 否则就只有磁场矢量的一个分量起作用, 见图 8。计算机是根据质量数与磁场的完整

矢量控制的, 而不是它的分量。由此而来的控制误差, 严重时会影响到数据的准确采集。这种情况在地面遇到大的振动, 或磁铁本身的重压导致机架变形, 或重新装配后未对此予以足够重视时容易发生。

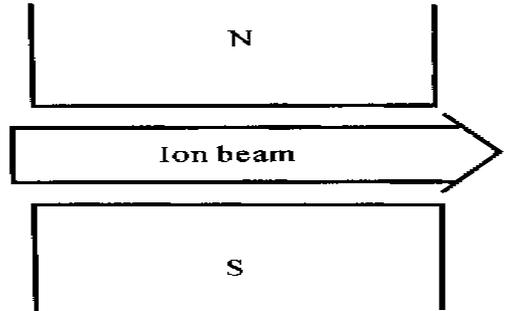


图 8 离子束与磁场缝隙产位置关系
Fig 8 Location relation between ion beam and magnet slit

(2) 磁场探头的位置要正确, 见图 9。磁场探头是感测与控制磁场的重要器件, 它的位置极其重要, 不仅关系到磁场自身的稳定, 也关系到计算机能否及时准确地捕捉磁场大小和实时监控, 关系到数据的准确采集。

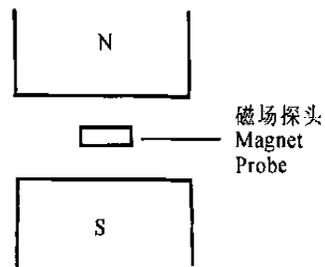


图 9 磁场探头位置
Fig 9 Probe location

(3) 磁铁应在恒温下工作, 从磁场启动到完全稳定工作需要数十小时的时间, 在正常工作状态也易受外界温度变化的影响。磁铁本身的水冷系统处于不良的工作状态, 或环境温度经常的波动, 都是造成磁场不稳的直接原因。

(4) 注意滋生磁介质的影响, 当磁铁的温度比环境温度低得太多, 且环境湿度较大时, 容易造成结露现象, 磁铁上出现很多水珠或水团。如不及时加以清除, 磁铁缝隙与分析管道接合处就会生锈, 见图 10。这些锈迹构成磁场的滋生介质, 并在磁场作用下产生磁性, 干扰正常磁场工作。

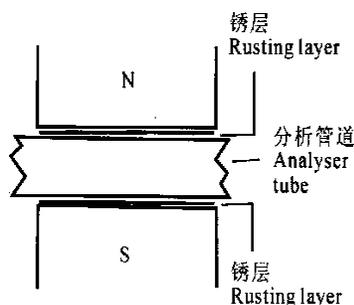


图 10 磁铁与分析管道生锈

Fig 10 Becoming rusty

以上是构成磁场不稳的主要因素。很难想象,在异常磁场状态下的 TMS 能取得高质量的测试数据。

4 信号接受与数据采集

经质量分离后的离子流信号由接受器接收,对于 TMS 而言,接收器分为法拉第接收器与电子倍增器(包括离子计数器)。

要保证离子流信号的有效接收,必须满足以下条件:

(1) 所有接收器有正确的几何位置,即每个接收器应正对着相应的离子流信号。但较早期的 TMS 因设计方面的原因,机架容易变形,接收器偏离正确的位置,造成信号损失,影响准确度,应进行重装和校正,见图 11。最新的 TMS,如 TRITON-TL 由于采取整体平台设计,成功解决了这一问题,具有很高的准确度(优于 5 ppm)。

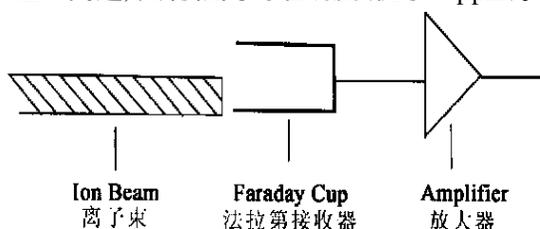


图 11 机架变形对离子接收的影响

Fig 11 Framework becoming deformed

(2) 对于多接收的 TMS,所有接收器应有一致的接收效率,才能保证不同接收器之间在同一水准上进行信号比较。因为,接收器的效率问题是无法用电子技术加以解决的,使用年限较长的 TMS,不同程度地存在接收效率的差异问题,如果这种差异大到超出准确度所能容忍的范围,就只能更换相应的接收器了。

(3) 电子倍增器的正常使用寿命为 1~2 年,服役年限过长的倍增器的“坪区电压”往往过高,或根本就不存在“工作坪区”,见图 12。在这种情况下,倍增器的工作稳定性差,难以保证准确度要求,必须进行更换。

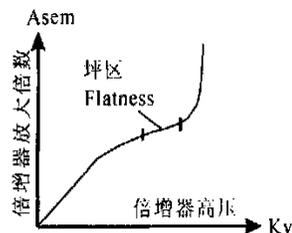


图 12 坪区电压

Fig 12 Flatness voltage

注意到上述几点,也就保证离子流信号的正确接收,为后续的数据采集铺平了道路。而数据采集系统自身的工作状态同样也影响着准确度的高低。

微弱的离子流信号无法直接进行数据采集,必须进行放大。对于多接收的 TMS,有多路信号需要放大,这就存在一个放大倍数的比较问题。采用 GAIN 校正的办法可在一定程度上保证数据准确度,但放大倍数本身是时间、温度等的函数。目前最为先进的办法是采用“虚拟放大器阵列”,见图 13,即不固定接收器与放大器之间的对应关系,使放大器在接受器之间轮流旋转,充分消除放大器之间的动态误差,可在更大程度上保证准确度。

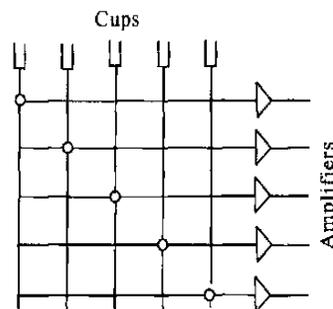


图 13 虚拟放大器

Fig 13 Virtual amplifiers

以上只涉及到离子流信号的模拟值的准确度问题,实际上,计算机无法识别模拟物理量,因而,模数转换构成了计算机与 TMS 沟通的重要环节。用高精度数字万用表直接采集或通过 UF 加计数的办法均可实现模数转换。这些系统

各有千秋, 但保证它们良好的工作状态同样是保证准确度指标不可缺少的必要条件。

总之, 准确度是一个涉及到 TMS 方方面面的一个重要指标, 影响它的因素很多, 只有统筹考虑, 步步排除, 才能最获得较高的准确度。

参考文献:

- [1] 曹萱岭主编.《物理学》(中册). 人民教育出版社, 1982 年 4 月.
- [2] 童诗白主编.《模拟电子技术基础》(上、下册). 人民教育出版社, 1983 年 10 月.
- [3] 岳怡主编.《数字电路与数字电子技术》. 西北工业大学出版社, 2001 年 2 月.
- [4] 李志昌, 方向, 刘文贵.《La-Ce 与 Ce 同位素地球化学》. 中国地质大学出版社, 2002 年 4 月.
- [5] 《Service Manual & schematic Diagram for MAT261》, Finnigan MAT, Feb. 1984.
- [6] 《Service Manual & schematic Diagram for MAT262》, Finnigan MAT, Jun. 2000.
- [7] 《Training course for TRITON-TI》, Finnigan MAT, Apr. 2000.
- [8] 《Service Manual & schematic Diagram for TRITON-TI》, Finnigan MAT, Feb. 2001.

The Main Factors of the Affecting Accuracy by TMS

LU Wen-gui

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

Abstract The measurement accuracy is the most important specification for the TMS. Especially, what is the main reason that long-term used TMS has a bad accuracy is hard to judge. The most principle factors of the affecting measurement accuracy and the method of how to overcome them were discussed in this paper. These methods consist of minimizing direction and energy divergences of the ion beam, increasing the stabilities of the electric and magnetic fields, correcting and exchanging of the multicolectores and electromultipliers, using virtual amplifiers.

Key words: accuracy; TMS; discrimination; magnet probe; virtual amplifiers

民意小调查

- (1) 质谱学报拟开设“最新质谱技术”栏目, 介绍各公司质谱仪器的最新技术发展的原理与特点, 如 ICP-TOFMS 的原理和仪器的整体性能, 您认为这样的栏目是否有必要?
- (2) 您认为中国质谱学会网站是否应该设立论坛增加网站的交互性, 如何防止有人贴不健康或者反动的内容?
- (3) 如果中国质谱学会组织编写《质谱丛书》, 您是否愿意参加, 您愿意写哪些内容? 请积极提供意见和建议, 并请发 Email 至 jcmss401@21cn.com 参与讨论。