

高性能表面热电离离子源的研制

张子斌 陶德忠

(西北核技术研究所)

〔摘要〕 本文介绍了适用于 ZhT—1301 型质谱计的双带热电离离子源,给出了该离子源的结构及性能测试结果。在源缝宽为 0.1 毫米时, Cs⁺ 离子的传输率可达 20%。讨论了 Z 向聚焦对管道传输率和象差的改善。

一、引言

ZhT—1301 型质谱计磁分析器的离子光学参数是按照 L. Kerwin^[1] 的二级聚焦理论设计的,并作了弥散场的修正,因此性能至今仍不失其先进性。但该仪器的其它部分有的却存在一些严重缺点,其中与离子源有关的问题主要有:

1. 离子源透镜对离子的引出效率很低,对铯离子的传输率仅有 0.3 % 左右^[2],且无 Z 向聚焦功能,在分析管道中束流还会进一步损失。
2. 离子源室口径小(直径 42.8 毫米)。当改用多带源时源室放气严重,本底增加,仪器不能正常工作。
3. 电子部件陈旧,性能差。
4. 泵的抽速低(8 升/秒),联接管道通导小,加之换样时全系统暴露大气,因此抽空时间长。这样不仅工作周期过长,也难于获得较高的丰度灵敏度。

针对上述问题,我们对该质谱计进行了以下一些改进:(1)以高性能双带热离子源替代原有的单带源。为此重新设计加工了具有 100 毫米口径的大源室和垂直走向隔离阀的分析管道系统。(2)用 25 升/秒离子泵和自制的 200 升/秒小型钛泵分别取代了分析室和源区的汞泵,同时增大了联接管道的通导,改善了真空性能。(3)离子源带加热采用高稳定直流电源供电。

二、双带热离子源的结构设计

在多带离子源中,关键技术问题是电离带与样品带几何位置的配置和透镜系统的设计。对于前一问题 Талль 等人^[2]曾指出:电离带与样品带按 45° 配置时,前者对后者的接收效率可达 25%。但这种结构需多设一根对称带,且滴样困难,不太实用。因此我们选用了平行的双带配置,估算接收效率仍可达 25% 左右,结构简单,滴样方便。文献^[2]报导了采用组合

四级透镜作为离子透镜系统,使离子源总传输率达到65%左右。但该系统尺寸过大,装配困难,离子路径的加长也不利于提高仪器的丰度灵敏度。最后我们参考了国内其它质谱仪器的离子源结合本单位的条件,设计了一个双带热离子源,得到了比较满意的结果。

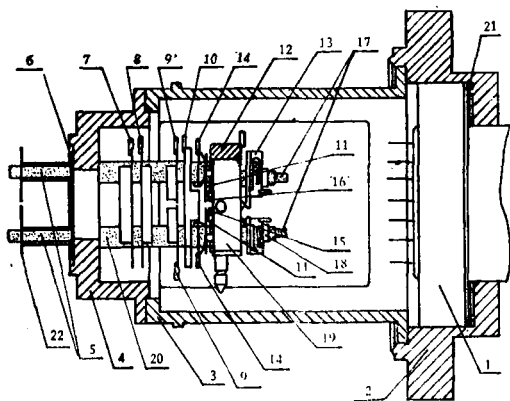


图 1 双带表面热电离离子源

(1) 多极法兰 (2) 离子源法兰 (3) 杯形件 (4) 离子源型 (5) $\Phi 5\text{mm}$ 瓷柱 (6) 源狭缝 (7) Z 向聚焦电极 (8) 径向聚焦极 (9) 聚焦极 (10) 屏蔽极 (11) 拉出极 (12) 电离盒轭铁 (13) 银触点 (14) 拉出极接触片 (15) 电离带 (16) 样品带 (17) $\Phi 4\text{mm}$ 瓷杆 (18) 套筒螺母 (19) 电离盒套 (20) 瓷垫圈 (21) 密封垫圈 (22) α 限制缝

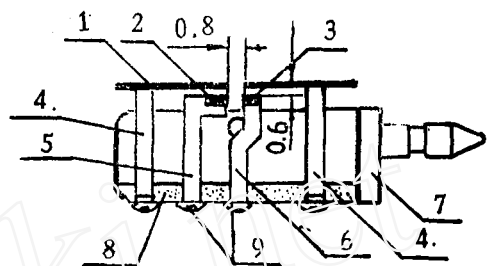


图 2 电离盒插件

(1) 拉出极 (2) 电离带 (3) 样品带 (4) 支撑板 (5) 电离带脚 (6) 样品带脚 (7) 盒套 (8) 瓷板 (9) 蒙耐尔接触螺钉

离子源的结构见图 1。它主要由多极法兰、杯形件、离子透镜和电离盒插件等几部分组成。除拉出极外,离子透镜的所有极片用四根直径为 5 毫米的瓷杆穿连,极片间距由瓷环垫圈保证。瓷杆的一端用销钉与电离盒插件轭铁(12)相联,另一端穿过离子源底座(4)用套筒螺母紧固。源座通过杯形件(3)和离子源法兰(2)联为一体,(2)(3)(4)都刻有十字线以保证在装配时的径向定位。离子源狭缝(6)固定在源座的左方,并具有和透镜极片相同的安装孔,两者都穿在这四根瓷杆上。这种结构保证了更换狭缝的灵活性和狭缝位置的重复性。

为了便于更换试样和清洗最易沾污的拉出电极以减少记忆效应,将样品带、电离带和拉出电极设计成一个组件——电离盒插件(图 2)。送样时,用送样杆把插件推入轭铁。带电流由压合到蒙耐尔接触螺钉(9)上的银触点供给。拉出极电位的引入则通过 0.3 毫米厚的铝片的弹性接触来实现。实践表明接触完全可靠。拉出极的支撑板(4)与瓷板安装槽滑动配合使拉出极之间的缝隙宽度及其中心位置具有良好的再现性。样品带和电离带采用平行配置的结构。两带之间以及它们与拉出极之间的距离在兼顾离子引出效率、电离带的接收效率以及滴样方便的前提下通过试验定出。

该离子透镜系统(图 3)在一般尼尔型透镜的基础上增加了屏蔽和径向聚焦两个电极。

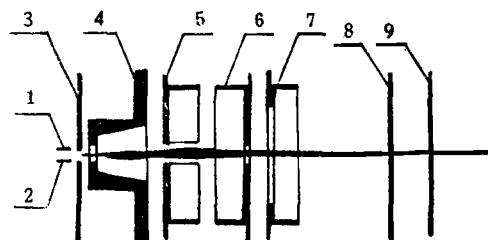


图 3 离子透镜示意图

(1) 样品带 (2) 电离带 (3) 拉出极 (4) 屏蔽极 (5) 聚焦极 (6) 径向聚焦极 (7) Z 向聚焦极 (8) 源狭缝 (9) α 限制缝

这两个电极分别起到消除拉出与聚焦电位的互相影响和增加径向压缩的功能，同时又把加速电场分成几个强弱相间的区间使会聚的离子束经过多次发散校正以起到改善透镜象差，提高传输率的作用。

三、主要性能的测试结果

1. 离子源传输率 $\eta_{源}$

测试原理见图4。为了克服电离带电子发射对测试的干扰，把样品带与电离带接在一起来测量总发射离子流，并在调聚焦参数时使拉出极电位比带电位低10伏以上。调节偏转板上的

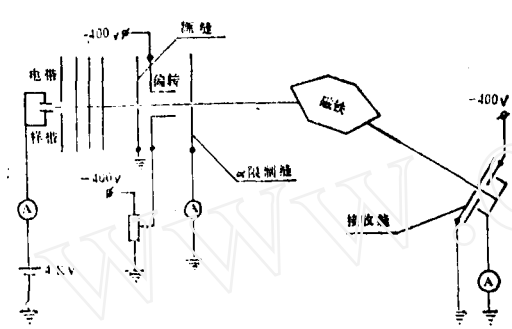


图4 传输率测量原理图

电压使离子束全部偏到出口限制缝极片上，测量其电流增量就是离子源的输出离子流。使用负电压是为了抑制二次电子发射。用氯化铯作为电离物质，间接式双带产生铯离子。加速电压为4千伏，电离带加热电流为3安培左右，并假定电离带发射的离子流百分之百为铯离子。所有检流计用同一高阻进行校准。本文所列的传输率均指源狭缝宽度为0.1毫米时测得的值。

测量结果见表1。由表列数据可见，对铯离子，源的传输率可达20%左右。当然对于难电离元素其离子的传输率将低于此值。

表1 离子源传输率测量结果

样品号	总发射离子流 $I_{总}$ (安培)	出口限制缝离子流 $I_{限}$ (安培)	源传输率 $\eta_{源}$ (安培)
1	6.6×10^{-8}	1.48×10^{-8}	22
	6.3×10^{-8}	1.28×10^{-8}	20
2	6.1×10^{-8}	0.94×10^{-8}	15
	8.0×10^{-8}	1.05×10^{-8}	13
3	7.1×10^{-8}	0.97×10^{-8}	14
	6.8×10^{-8}	1.02×10^{-8}	15
4	7.0×10^{-8}	0.99×10^{-8}	14
	6.8×10^{-8}	0.99×10^{-8}	15
5	4.0×10^{-8}	1.00×10^{-8}	25
	3.5×10^{-8}	1.00×10^{-8}	28.6
6	8.2×10^{-8}	2.50×10^{-8}	30
7	5.0×10^{-8}	0.75×10^{-8}	15
	5.2×10^{-8}	0.79×10^{-8}	15
平均			20

2. 分析管道中的离子传输率 $\eta_{\text{管道}}$

ZhT—1301质谱计的磁分析器对于入射离子束的Z方向没有聚焦作用。设源出口狭缝处离子束在Z方向的半宽度为 y_0 、半散角 β ，且假定离子在电离带上发射时是各向同性均匀分布，则可按文献^[4]的公式计算出离子束在接收狭缝处Z方向上的扩展 y 。该公式可化简如下：

$$\frac{y}{R} = \frac{y_0}{R} \times \left\{ 1 - \Phi \tan \varepsilon - \frac{l}{R} [\tan \varepsilon + (1 - \Phi \tan \varepsilon) + \tan \varepsilon] \right\} + \beta \left\{ \Phi + 2 \frac{l}{R} (1 - \Phi \tan \varepsilon) - \frac{l^2}{R^2} [\tan \varepsilon + (1 - \Phi \tan \varepsilon) \tan \varepsilon] \right\} \dots \dots \dots (1)$$

式中 Φ 为离子束偏转角， ε 为离子束在磁场边界处的入、出射角， l 为象(和物)点到场边界的距离， R 为离子的轨道半径。该仪器 $\Phi = 1.047$ 弧度， $\varepsilon = -0.281$ 弧度， $l = 1.155R$ ， $R = 200$ 毫米。代入式(1)得

$$y = 2.07y_0 + 4.94 \times \beta \times R \dots \dots \dots (2)$$

ZhT—1301所用的接收缝长为8毫米。当 y_0 取4毫米时并假定 $\beta = 0$ ，可算出管道传输率约为50%。当Z向无聚焦作用时可按下述公式^[4]计算 β 值：

$$\beta = 3 \sqrt{\frac{KT}{2ev_0}} \dots \dots \dots (3)$$

式中 K 为玻尔兹曼常数， T 为电离带温度。对于铯离子 T 取1000℃， $KT \approx 0.1$ 电子伏， v_0 为加速电压取4千伏，可得出 $\beta = 1.1 \times 10^{-2}$ 弧度。求得 $y = 19$ 毫米。这时管道传输率仅有21%。可见离子源有无Z向聚焦对本仪器的性能影响很大。如果把电离区域控制在2毫米以下，离子束又在Z向会聚成平行束，ZhT—1301管道传输率可以显著提高。

对于 $\eta_{\text{管道}}$ 我们做了两次涂样测量(表2)。从测量结果看出，由于本离子源有径向和Z向聚焦作用，使得 β 角很小，因而管道传输率优于50%，且随着电离带温度的降低使有效电离区域收缩，传输率又有所提高。

表 2 管道传输率测量结果

样品号	出口限制缝离子流 $I_{\text{限}}$ (安培)	接收离子流 $I_{\text{收}}$ (安培)	管道传输率 $\eta_{\text{管道}}$ (%)	电离带电流 (安培)
6	4.12×10^{-8}	2.0×10^{-8}	49	2.8
	4.5×10^{-8}	2.4×10^{-8}	53	2.8
	5.6×10^{-9}	4.3×10^{-9}	77	2.7
	6.9×10^{-9}	5.2×10^{-9}	76	2.7 ⁺
7	3.5×10^{-8}	2.3×10^{-8}	65	2.6
	3.9×10^{-8}	2.5×10^{-8}	63	2.6 ⁺
	4.4×10^{-8}	2.6×10^{-8}	60	2.6 ⁺⁺

+表示比标称值略高的电流值。

3. 总传输率 $\eta_{\text{总}}$

质谱计的总传输率应该等于源传输率与管道传输率的乘积。这里测量 $\eta_{\text{总}}$ 的目的是为了

核对 $\eta_{\text{源}}$ 和 $\eta_{\text{管道}}$ 测量结果的可靠性, 检验是否存在漏电流、热电子发射和二次电子发射等干扰因素。表 3 列出了相同条件下测得的 $\eta_{\text{源}}$ 、 $\eta_{\text{管道}}$ 、 $\eta_{\text{总}}$ 。可见结果基本是一致的。

表 3 相同条件下 $\eta_{\text{总}}$ 、 $\eta_{\text{源}}$ 、 $\eta_{\text{管道}}$ 测量结果

样品号	$\eta_{\text{总}}$ (%)	$\eta_{\text{源}}$ (%)	$\eta_{\text{管道}}$ (%)
6	14.4	30	49
7	10.4	15.0	65
	10.3	15.3	63

4. 铀的离子产额 $Y_{\text{铀}}$

我们利用三个涂有不同样品量天然铀样品的电源盒测定了 $Y_{\text{铀}}$ (表 4)。可以看到 $Y_{\text{铀}}$ 的大小和测量条件关系很大, 最好情况可达 1 个铀离子/ 10^4 个铀原子。

表 4 铀的离子产额 $Y_{\text{铀}}$ 测量结果

样品号	装入铀—238 原子数	接收到铀—238 离子数	测量时间	离子流测 量方式	离子产额 $Y_{\text{铀}}$ (离子/原子)
1	2.76×10^{15}	1.66×10^{11}	268分	法拉弟筒	1/16500
2	2.10×10^{15}	1.90×10^{11}	113分	"	1/11000
3	2.37×10^{14}	2.53×10^{10}	208分	电子倍增 器	1/9400

5. 峰形系数与象差

峰形系数 K 由下式给出

$$K = \frac{B_{0.9} - B_{0.1}}{B_{0.5}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中 $B_{0.9}$ 、 $B_{0.1}$ 、 $B_{0.5}$ 依次为质谱峰在 90%、10%、50% 峰高处的峰宽。设源缝宽度为 S_1 、接收缝宽度为 S_2 、离子束总象差为 Ψ 。则应有

$$K = \frac{1.6(S_1 + \Psi)}{S_1} \quad \dots\dots\dots (5)$$

当 S_1 、 S_2 已知时即可由峰形系数 K 求得总象差 Ψ

$$\Psi = KS_2 - 1.6S_1 \quad \dots\dots\dots (6)$$

总象差可粗略的认为由 β 象差 A_β 、色差 A_E 、球差 A_α 三项组成。本仪器的象差系数按文献^[1]有关公式算出为 $A_\beta = \frac{2}{3} R\beta^2$, $A_E = \frac{2}{3} R \frac{\Delta V}{V}$, $A_\alpha = 3.6 R\alpha^3$ 。改装前 Z 向无聚焦, 因而 $\beta = 0.011$ 。离子源的带加热方式采用交流供电, 故 $\Delta V/V$ 取 0.5 伏/4000 伏 = 1.25×10^{-4} 。略去 α 象差可得出总象差 Ψ 约为 0.046 毫米。安装新离子源后由于有 Z 向聚焦作用 β 接近于零, 采用直流加热使能量分散降至 0.1 电子伏左右, 而 α 散角约为 0.015 弧度, 这样总象差降到 0.003 毫米左右。可见新离子源对减少仪器总象差应是大有好处的。

在铀分析中实测的峰形如图 5 所示,峰形系数约为 0.47,所用狭缝宽度为 $S_1 = 0.1$ 毫米, $S_2 = 0.35$ 毫米。由此算出仪器的实际总象差为 $\psi = 0.0045$ 毫米,与计算结果基本相符。

五 结 论

ZhT—1301 质谱计在配备具有 Z 向聚焦功能的离子源透镜系统后,使分析管道中离子传输率由 20% 提高到 50%,并改善了仪器的象差,如能配备强聚焦离子透镜和点源离化器,有可能使该仪器的灵敏度得到进一步的提高。

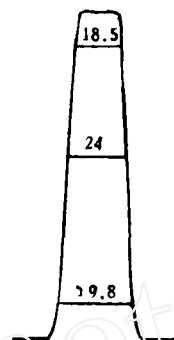


图 5 用二次电子倍增器测得的铀同位素峰形

参 考 文 献

- [1] L. Kerwin, Mass Spectrometry, New York, 1963, 125.
- [2] Л. Н. Талль, ЖТФ, № 2, 202 (1962)
- [3] S. Ceement et al J. Mass. Spectro. Ion. Phys, 10, №3, 323 (1973)
- [4] Cross, Rev. Sci. Instr., 2, 2№10, 717 (1951)。

低温氧等离子体灰化有机物质

吴明嘉、李玉廷、王子树、董万堂

(中国科学院长春应用化学研究所)

在分析有机物样品中的痕量金属时,为了消除有机物干扰或溶解样品,常采用高温灰化或湿式分解法处理样品。前者是在 500—800℃ 高温灼烧下除去有机物,这种方法常造成一些微量元素损失;后者是在加热下用氧化性混酸处理样品,使有机物氧化分解,大部份酸在加热下挥发,消耗试剂较多,因而易于引入试剂或环境空白。

近年来人们利用低压气体放电产生的氧等离子体的氧化性来分解有机物,广泛用于生物、环境、食品样品的前处理。

等离子体是物质的第四态,由原子、离子和激发态原子、离子组成。总体是电学中性和化学中性的,具有比气体更高的能量和很好的导电性。

低压气体受到电场作用时,气体中的自由电子高速运动,当它碰撞到气体分子、原子时