

辉 光 放 电 质 谱

游 俊 富

(上海市测试技术研究所)

〔摘要〕 本文介绍近年发展的辉光放电质谱计的原理、结构、特性及其应用。

一、引 言

火花源质谱法虽有灵敏度高、可进行半定量分析等优点,但离子流稳定性差、谱线复杂、分析精度较差^{〔1〕}。离子探针可以进行微区分析、表面分析和深度分析,但谱线也较复杂,各种元素的灵敏度系数相差 $10^3 \sim 10^4$ 倍,定量分析困难^{〔2〕}。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)谱线简单,容易定量,但大多数待测样品必须变成溶液状^{〔3〕}。辉光放电质谱(Glow Discharge Mass Spectrometer,简称GDMS)是最近几年才商品化的新型质谱分析技术^{〔4〕}。由于这种仪器灵敏度高,谱线简单,各种元素的灵敏度系数基本相同,定量精度高,受到越来越多的分析工作者的重视。本文以较新的VG9000 GDMS^{〔5〕}为例,对辉光放电质谱作一简要介绍。

二、原 理 和 装 置

辉光放电质谱计由如下三部份组成:(1)能使样品电离的辉光放电源;(2)能使样品组份离子按质荷比分开的质量分析器;(3)检测显示系统和数据处理系统。

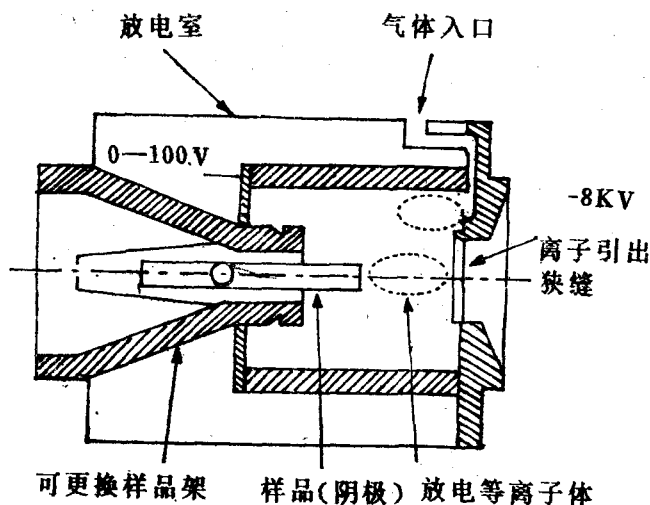


图1 辉光放电离子源示意图

1986年10月10日收

图1为VG9000型辉光放电离子源原理示意图。辉光放电电源由一个阳极和一个样品电极(即阴极)组成。把高纯惰性气体(如Ar)导入离子源腔体内,在 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mbar的压强和4~8 KV直流高压下使其发生辉光放电。放电气体中的正离子被加速到一个直径1~3 mm,长10~15mm的园柱形样品电极表面,用它所具有的能量轰击和溅射样品,被溅射出来的原子在扩散到气体放电区时,通过Penning电离过程(即处于亚稳态的稀有气体粒子把能量转移给这些原子使其电离)和电子碰撞过程而被离化成离子^[6]。由于样品电离过程是先溅射后电离,故GDMS又是“溅射中性质谱”(Sputtered Neutrals Mass Spectrometry-SNMS)的一种形式。

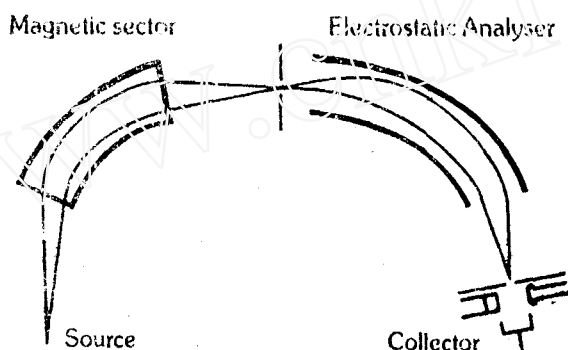


图2 双聚焦质谱计示意图

离子源中产生的正离子通过引出狭缝并加速,进入由扇形电场和扇形磁场组成的Nier-Johnson型双聚焦质谱计(图2),在此按质荷比分离。

经质荷分离的离子束最后进入由Farady筒和Daly检测器组成的检测系统(图3)。Farady筒直接用于检测强离子流信号,Daly检测器用于检测弱离子流信号。这两个检测器的转换由计算机控制。当进入检测系统的离子流信号强时,计算机切断Daly检测器中镀铝阴极上的高压,离子流直接被Farady筒检测。当离子流信号弱时,Daly检测器的镀铝阴极加上高压,离子被加速到带有30KV高压的镀铝阴极上,以一个离子产生八个二次电子的倍率转换成二次电子流信号。二次电子流平行地被引至闪烁晶体,转换成光信号,最后被外光电倍增器接收放大而获得质谱信号。

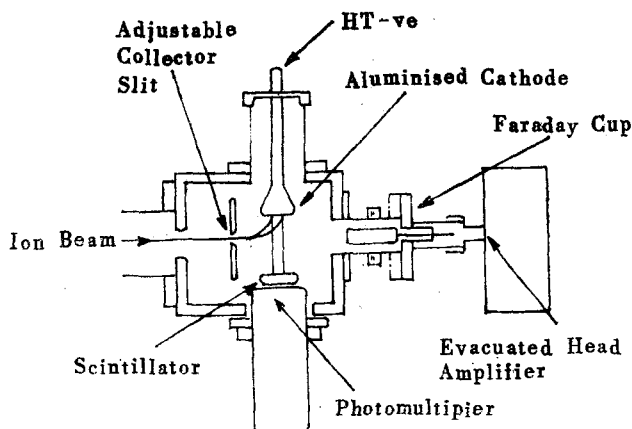


图3 检测系统示意图

仪器数据处理系统的硬件是以具有8087算术处理、容量10兆的硬磁盘驱动器和标准图象打印机的IBM PCXT计算机为基础。系统配有一个高分辨高速度彩色图象显示器, 用IEEE接口与主机联接。提供的软件可以控制仪器的操作、确定分析过程、采集数据和打印结果。

VG9000GDMS的主要技术参数为: 质量范围1—280amu, 离子源稳定度优于2% (10分钟), 质量分辨率4000~10000 (10%峰谷), 离子源真空度: 基本气压 3×10^{-8} mbar、工作气压 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mbar, 分析器真空度: 基本气压 3×10^{-8} mbar、工作气压 10^{-7} mbar, 磁分析器轨道半径270mm, 静电分析器轨道半径381mm, 换样时间2分。可供选择的仪器附件有用于激发中性原子的射频系统或对中性原子进行后继电离的激光系统。

该仪器的性能特点为: (1) 元素复盖范围广, 周期表中所有的元素 (包括H和He) 都可进行分析, 对于B、Si、As、Se、Bi、Pb、Hi、Th、U、Cl等难于离化的元素和C、N、O、S等非金属元素也能测定; (2) 分析动态范围广, 元素信号强度与其在样品中的浓度成正比的浓度范围为9个数量级, 因此在主成份至痕量成份范围内均可由一次分析获得; (3) 对多数元素的检测极限可达ppb级; (4) 对主元素精密度优于1%, 对少量元素精密度约为1—2%, 对痕量元素精密度约为5—10%, 对浓度为1—10%的元素, 相对准确度可达%1左右; (5) 由于GDMS的基体效应小, 谱线强度与浓度间的线性好, 因此定量比较简便准确; (6) GDMS的多原子离子 (如MM⁺、MAr⁺、MH⁺、MO⁺) 及双电荷离子M⁺⁺仅为单电荷离子的万分之一, 因此对于主成份来说, 这种干扰可以忽略。对于痕量元素, 这种干扰可以用仪器的高分辨率解决; (7) 由于GDMS的相对灵敏度因子变化范围小, 基体效应小, 谱线简单, 因此没有标样也可进行半定量分析。表1是用VG9000测得的NBS461低合金钢样的结果。可以看出, 测定值与标准值之间的误差在三分之一数量级以内; (8) 由于GDMS离子源稳定度较高, 因此只要在感兴趣的谱线之间进行跳跃式扫描, 就可以进行同位素丰度比测定, 精度可达1%; (9) 分析速度快, 对于ppm级浓度的元素同位素, 扫

表1 无标样时用VG9000测定NBS461钢样结果

元 素	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr
测 定 值	0.09	0.34	0.043	0.016	0.05	0.12	1.41	0.10
标 准 值	0.15	0.36	0.053	(0.02)	0.047	0.34	1.73	0.13
元 素	V	Mo	Sn	Ti	B	As	W	Zr
测 定 值	0.005	0.41	0.016	0.042	0.0002	0.013	0.009	0.007
标 准 值	0.024	0.30	0.022	(0.01)	0.0002	0.028	0.012	(<0.50)
元 素	Nb	Ta	Al	Co	Pb	Ag	Ge	O
测 定 值	0.031	0.003	0.011	0.32	0.003	0.0016	0.0007	0.005
标 准 值	0.011	0.002	(0.005)	0.26	(0.003)	(0.0015)	(0.0015)	(0.0205)

注: 表中括号内为NBS的不确定值

描时间仅需几秒钟。对于10ppb级浓度的元素,扫描时间不到一分钟。甚至对于ppb级的检测极限,在某些情况下几分钟就可获结果;(10)分析自动化程度较高,可进行半自动操作,并可提供分析方法确定、数据获取和分析、结果报告、仪器实验、定标和诊断等程序;(11)当在样品表面加一金属光栏后,利用VG9000也可对固体样品进行深度分析,溅射速率可达 $0.1\mu\text{m}/\text{分}$,深度分辨率可达亚微米级。

三、应用简介

GDMS应用最多的是直接对固体样品进行多元素分析^[5]、多元素同位素稀释法分析^[6]、溶液残渣中的多元素分析和粉末样品分析^[7]等。文献[7]的作者曾用GDMS测定溶液残渣中4ppb的Eu,并分析了绝缘样品和导电粉末样品。该仪器已用于测定半导体材料(如Ga-As和Si)中含量为几个ppb的痕量杂质和掺杂剂,测定金属材料(如Al、Mo、W、Ta等)中几个ppb的Ti和U;镍基合金中含量10ppb的Bi;钢中浓度为1~1000ppm的C、N、O、S、P等元素。还分析了核材料和地质样品中的各种成份^[5,8]。Hess^[9]介绍了用GDMS测定铝基粉末催化剂成份时分子离子(如 MAr^+)的干扰问题以及用激光选择共振电离解决该问题的方法。

参 考 文 献

- [1] 季 欧编,“质谱分析方法(上册)”,第五章,原子能出版社(1978)
- [2] 上海计量局离子探针分析组,分析仪器, No.1, 68 (1978)
- [3] 梁 造,分析测试通报; 5, 2, 53 (1986)
- [4] P. K. Chu, 1985 Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis (BCEIA) Abstracts, No. 424
- [5] VG Isotopes Co., “The VG9000 GLOW DISCHARGE MASS SPECTROMETER”, (1986)
- [6] J. W. Coburn et al, Appl Spect Rev., 17, 1, 95 (1981)
- [7] R. B. Keele et al, 30th Annu Conf Mass Spect Allied Topic., Hawaii, USA., 1982, Abstr., P472
- [8] P. Jackson et al, Pittsburgh Conf and Exposition on Anal Chem and Appl Spect., No.987 (1986)
- [9] Kenneth. R. Hess et al, ibid, No.988 (1986)

Glow Discharge Mass Spectrometer

You Junfu

(Shanghai Institute of Testing Technology)

Received 10, Oct. 1986

Abstract

The principle, structure, features and the applications of glow discharge mass spectrometer (GDMS) developed in recent years have been introduced.