

电子电离/化学电离组合离子源

张 季 方

(中国科学院科学仪器厂)

〔摘要〕 本文描述了为GC/MS用的EI/CI组合离子源的特性和结构。当化学电离室中反应气体压强为1托时,离子源内其它部分压强不超过 7×10^{-5} 托。在电子轰击型工作时与单独专用的EI源一样灵敏,对于空气给出相同的离子流。

一、前 言

利用气相色谱的高分离能力以及质谱的高灵敏度、高扫描速度的特点,将两者的优势结合起来,是解决混合组分检测的有效手段。在气-质联用法中,常根据检测对象的物理化学性质,选用不同的电离方法,最常用的有电子电离及化学电离法。本文的目的是在电子电离专用源的基础上,设计了适用于低气压的电子电离法,又适用于高压的化学电离法两者兼顾、使用方便的EI/CI组合离子源。

二、组 合 离 子 源

EI离子源与CI离子源的组合方法,当前主要有三种形式,即单电离室组合离子源⁽¹⁾、双电离室串联组合离子源⁽²⁾和双电离室重叠组合离子源⁽³⁾。

1. 单电离室组合离子源

在单电离室组合离子源中,EI与CI是在同一个电离室中实现的。如图1所示,是美国菲尼根公司设计制造的单电离室组合离子源,用在早期的4000系列GC/MS中。离子源中,电子的入射孔径及离子的出射孔径都是固定不变的。为了达到EI和CI都能够在一个电离室中进行,特设计了气导可变的真空通道,即当EI工作时,打开可变气导的通道,离化室处在低气压($<10^{-4}$ 托),当仪器转到CI工作时,可变气导的通道又被堵上,离化室处在高压(>0.1 托)。这种设计的最大缺点,是离子的出射孔径与电子的入射孔径,无论在EI状态,还是CI状态都一样,因此降低了EI质谱的灵敏度。为了改善这种情况,一种简单的方法就是改变电离室中离子的出射孔径来代替可变气导。这样既满足了EI与CI的工作条件,又提高了EI时离子引出的效率。例如英国VG7070有机GC/MS中就是采用这种方法。但是EI与CI电离条件之间的其它矛盾仍然存在,所以在这种结构的离子源中,还是只能采取折衷的办法来解决。

2. 双电离室串联组合离子源

双电离室串联离子源中,CI电离室与EI电离室是各自独立的。CI电离室串接在EI电离

1985年5月3日收

室之前, 气体色谱分析的流出物首先流入CI电离室, 然后一小部分流入EI电离室。CI状态与EI状态的转换是用电扫描来完成的。当CI工作时, EI电离室保持在稍负的电位, 吸取CI的离子, 漂过EI电离室。但到分析EI电离的离子时, EI电离室的电位较CI电离室的电位更正一些, 因此化学电离的离子被阻止渡越EI电离室。当然EI电离源的电离电子只有在EI源工作时才被引入EI电离室。当分析CI离子时, 电离电子被阻止进入电离室。

双电离室串联组合离子源的优点是: 能够保证EI离子源和CI离子源的机械和电参

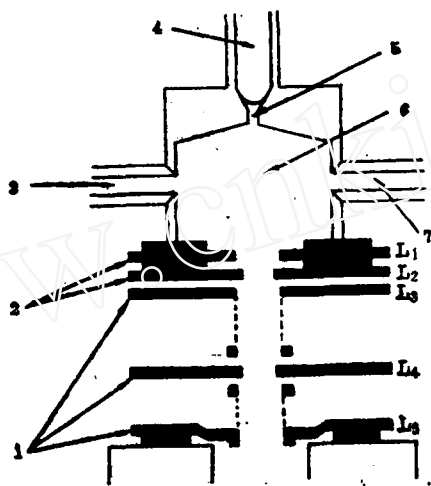


图1 菲尼根公司4000系列可切换的EI/CI离子源
1—准直透镜 2—吸极 3—准直进样 4—模拟探头 5—固体探头入口 6—离子室 7—可变气导

数可以按照各自的条件设计到最佳值。由于用电扫描转换EI与CI工作, 所以转换的速度快, 能够在同一个气相色谱流出峰中得到CI谱和EI谱。

3. 双电离室重叠组合离子源

这种组合离子源的EI和CI也是在两个独立分开的电离室中完成的、只是两个电离室的安排与双电离室串联离子源不同, 当进行CI分析时, 将CI电离室推入EI电离室中, 这时两个电离室重叠在一起, 除了电离电压由70伏升到200~500伏以外, 其它都不需要做任何变动。当仪器转换到EI分析时, 把CI电离室从EI电离室中拉出来, 这时CI电离室处在EI电离室底板的位置, 起EI源的推极作用。推入或拉出CI电离室, 是通过离子源法兰上的转换手柄来完成。转换的方法, 既可以手动, 也可以用电动或气动的方法完成。

这种组合离子源的EI和CI之间的影响也很少, 能够保证较高的灵敏度, 如果配合电动或气动的转换方法及合理的反应气体供应回路, 也能在同一个色谱流出峰中, 既获得EI谱, 又获得CI谱, 而且结构比较简单。是广泛采用的一种组合离子源。

三、离子源设计

在原有EI离子源的基础上, 设计了如图2所示的用于EI/CI双重目的的重叠式组合离子源。EI电离部分包括离子聚焦系统在内都与原来EI离子源相同。图2(a)为EI工作状态, (b)为CI工作状态。图中: 1为转换手柄, 通过波纹管可以将CI电离室推入或拉出EI电离室。推入

EI电离室——CI分析；拉出EI电离室——EI分析。2为离子源法兰；3为绝缘柱，离子源高电位与地之间的隔离器；4是放电隔离器，为内径0.1毫米和长100毫米玻璃毛细管；5是绝缘器；6和10为两组结构完全相同的灯丝，由厚0.07毫米和宽0.2毫米的铯带制成，点焊在EI电离室引出电离电子的小孔前面的支架上，利用支架弹力使灯丝在加热时不会变形，然后装在作为电子反射器的矩形盒子内。盒子前面开有电子出射孔，它是同一组件的一部分。整个组件能从离子源上拆下来，而不要拆开其它离子源部分。当一个灯丝工作时，另一个灯丝即是电离电子接收极，反过来也一样。这样灯丝寿命等于延长了一倍，对连续分析工作特别有利。7为EI电离室；8为吸极；9为进样孔，共两个，其中一个孔为固体探头、直接进样及化学解析探头进样用；另一个孔则是专门联接GC用；11是CI电离室；12是反应气体进气管导。

在EI离子源中的压强不能允许上升到大约 10^{-3} 托以上，因为在该气压时，灯丝寿命缩短

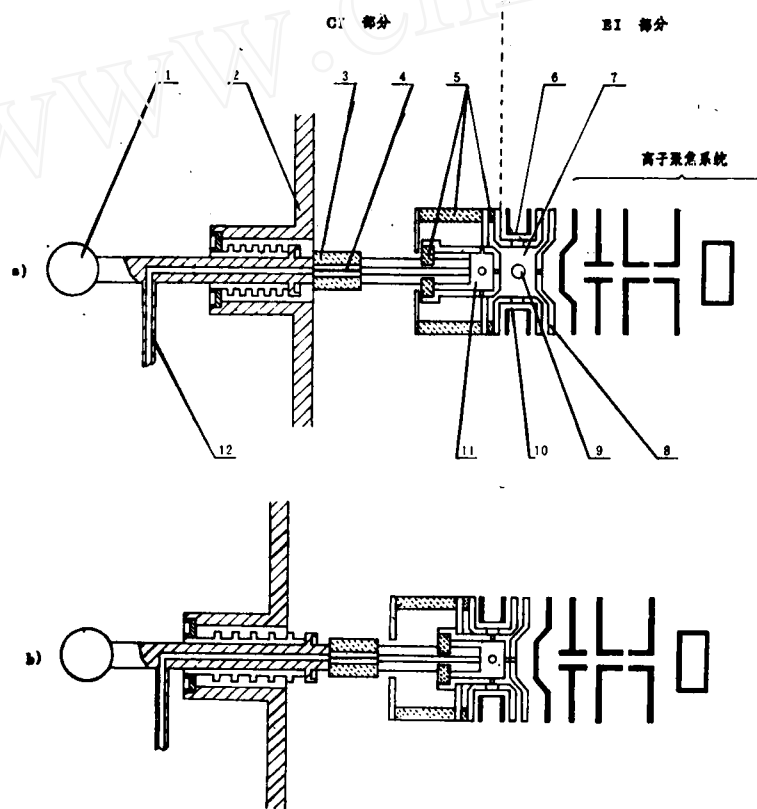


图2 EI/CI组合离子源结构图
(a)EI工作状态 (b)CI工作状态

和加速电压与最近接地点发生击穿。更甚者是在离子出口缝和分析器之间，粒子间的碰撞将严重地减少离子源的灵敏度。为了CI离子源能够工作在 $0.1\sim 1$ 托范围内，CI电离室必须设计成密闭式。如图3所示。这是一个上面有六个开口的小园柱形盒子。园柱盒子底部一个较大的孔是反应气体进气孔；前面的离子出口缝是 0.05×3 毫米；电离电子的两个入口是直径为0.2毫米的两个园孔，当需要工作在更高气压时，可以将其中一个小孔堵死。如同后面实验所证明的，当CI电离工作时，是不需要电离电子接收极的。其余两个直径为3毫米的大孔，一是直接进样孔，一是与GC联接的准直进样孔。不用时这两个孔是被模拟探头封住的。如果离

子源真空室用大约600升/秒的抽速抽气，在CI电离室与离子源真空室之间，能够得到大约 7×10^5 压差，所以在上述尺寸和抽气能力下，CI电离室内的压强大约为1托时，离子源真空室中的压强能维持在 7×10^{-5} 托。测量高真空的电离规直接按装在高真空油扩散泵水冷隔离器到离子源真空室之间，这种安排保证了灯丝安全工作在低气压区和高电位，同时离子加速极及聚焦系统也都处在低压区。

原来离子源真空室上的抽气孔比较小，大约直径为60厘米。所以现在要用一个抽气孔的直径为105厘米的大孔来代替。这个尺寸是因为正好与离子源室的尺寸匹配决定的。管导经过一个自己设计的具有螺旋水管的冷却隔离器直接到额定抽气速率为800升/秒的高真空油扩散系。

离子源底部经过一个放电隔离器输入反应气体。放电隔离器本身即是改变离子源工作状态的机构的一部分。

EI电离源金属块上设计了两个探头式的加热器和一个热耦测温探头元件；CI电离室金属块上一个加热探头，都是插入金属块上的小孔中，保证离子源的温度能够从 100°C — 350°C 范围内均匀可调。

因为离子源的标准工作电压是8千伏，EI电离室、CI电离室以及相连的输入管导、固体探头和直接进样杆等都处在这个电位，因此必须妥善绝缘，以避免发生触电或击穿。

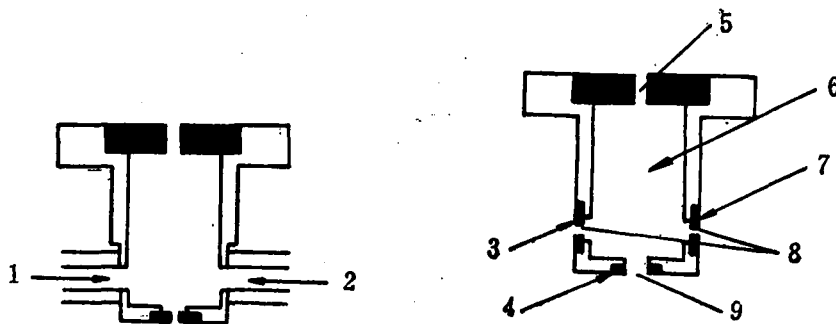


图8 CI电离室

- | | | |
|--------|--------------------------|---------------------------------|
| 1—准直进样 | 2—直接进样 | 3—电子光栏 |
| 4—离子光栏 | 5—反应气入口 | 6—电离室 |
| 7—电子光栏 | 8— $\phi 0.2\text{mm}$ 孔 | 9— $0.05 \times 3\text{mm}^2$ 孔 |

电离电子的人射方法

为了在CI电离源中，能够得到0.1托以上的工作压强，电离电子的人射孔径就不能像一般电子轰击离子源中一样设计得很大。一般在CI电离源中电离电子的人射孔径大约在0.1—0.2毫米左右，或者更小，这和选择适当的高真空抽气系统有关。如果这样小的人射孔直接开在电离室上，由于园柱透镜作用，将对入射电子产生很大影响。为了减少这种影响，采用0.2毫米厚的不锈钢片作为电子入射光栏，实验结果较好。具体作法如下：如图3所示。先在CI电离室的室壁上开一个直径为3毫米的圆孔，再开一个具有一定台阶的与3毫米园孔同心的直径为6毫米的大孔，将上面打有0.2毫米直径小孔的光兰片（外径6毫米和厚0.2毫米）放入大孔中，然后点焊，保证不漏气。

离子引出的方法

引出离子最简单的方法，是采用与电离电子入射一样的方法，即在光栏片上开一个较大一些的小孔（例如直径大约为0.4毫米）引出离子束。当然，这在分析离子束也是园形的情

况下,例如在用四极滤质器组成的气相色谱/质谱计中,是完全有效的。但考虑到在磁偏转型的气相色谱/质谱计中,电子轰击离子源的光学透镜都是狭缝结构。虽然也可以用小孔引出离子束,但引出的效果显然不如用狭缝引出的好。

用狭缝引出离子束的困难之处,主要是如何制造一个很小的固定狭缝(0.05毫米×3毫米)。用电切割和研磨的方法,最后解决了这个问题。具体方法如下:

在化学电离室的室壁上开孔的方法与电离电子入射方法完全一样。狭缝也是用0.2毫米厚的不锈钢片制成。为了避免加工的困难,现在不是在一个外径为6毫米的光兰片上加工一个0.05毫米×3毫米的狭缝,而是用两块相同外径的光兰片加工出两个半片高度均为2.975毫米的光兰片,如图4所示。这个尺寸是先用电切割后,再研磨达到的。最后将两个半片光兰按照离子出口缝的方向点焊在化学电离室前端加工好的位置上,与原来的直径为3毫米的小孔组成0.05毫米×3毫米的狭缝。用这种方法,就是更窄的狭缝,也能比较容易制造出来。

反应气体供应系统

化学电离工作时,需要供应反应气体,并且压强一般都在0.1托到1托范围之内,这时气体是导电的,所以在设计化学电离源反应气体供应系统时,不仅要考虑设计一个供应,更换和清洗反应气体迅速方便的回路。更重要的是要解决气体放电问题。

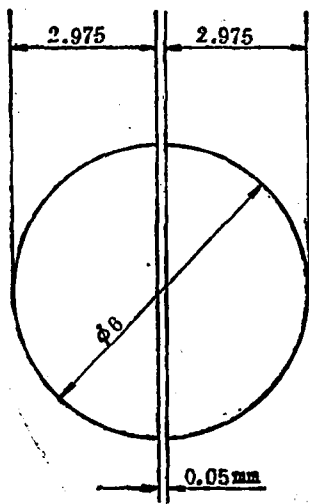


图4 化学电离室离子出口缝

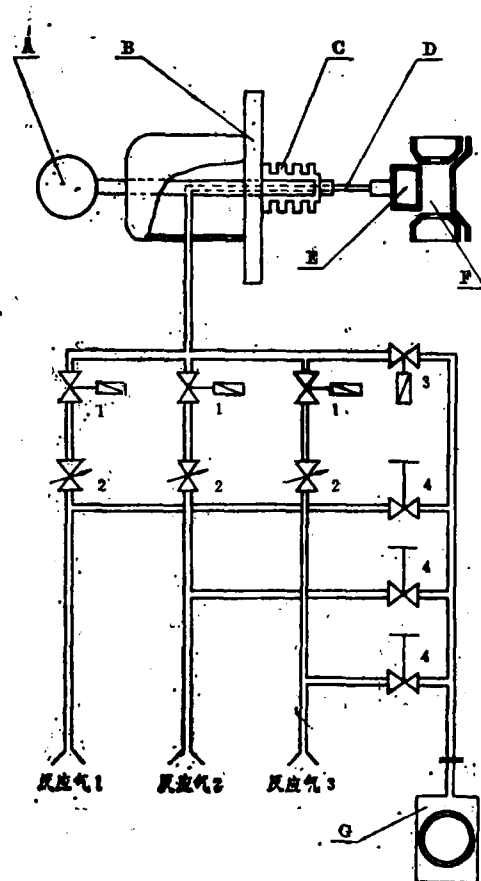


图5 反应气供应系统

A—转换手柄 B—离子源法兰 C—波纹管
D—放电隔离器 E—化学电离室 F—电子轰击电离室 G—机械泵

化学源的反应气体供应系统有两种方式使用比较普遍。一种是反应气体供应回路固定在离子源的法兰上；另一种则是化学电离室的调节机构本身即是反应气体的供应回路。如图5所示。这样可以省去供应回路中的弹性随动部分。当推进或拉出化学电离室时，反应气体供应回路包括气体放电隔离器，一并跟着调节机构移动。

放电隔离器为一段长100毫米内径为0.1毫米的玻璃毛细管。当化学电离室气压升到1托，加速电压高到10千伏时，都没有发生放电现象。

图5是受电磁阀控制的反应气体供应系统及其与化学源的连接。该系统同时有三种反应气体可以根据工作的需要来选择其中的任何一种气体，作为化学电离的反应气体。

阀1在仪器由化学电离工作方式转为电子轰击工作时，能防止反应气体流入离子源，并使高真空部分与气源隔离。进样节流阀2能保证反应气体供应系统和离子源之间所需要的压降。即通过调节节流阀2，使化学电离室内的压强，能够满足所使用的反应气体所需要的合适值。阀3提供至阀1的旁路，这是完全必要的。因为在更换反应气体和回到电子轰击电离工作时，需要尽快地抽掉阀1和化学电离室之间的反应气体。阀4是为了在进气之前或者是改变反应气体时，为节流阀2到反应气体源之间的阀系统抽前级真空。

四、离子源的特性

如同上面所希望的，离子源能够工作在低气压，电子轰击型；或者工作在高气压，化学电离型。工作在低气压，反应气体被切断，离子源气压迅速降到大约 10^{-6} 托，离子源准备好用在电子轰击型。调整离子排斥极（化学电离室）电位，使离子流最大。在该工作型，离子源完全如同原来电子轰击电离源一样灵敏，对于空气给出相同的离子流。

当化学电离室推入电子轰击电离室中，打开反应气体进气阀1，反应气体送入化学电离室，离子源真空室的气压迅速上升到 1×10^{-4} 托，调节节流阀2使离子流最大，根据予先校正好的化学电离室中的压强从0.1托—1托内，离子源中其余部分的压强大约不超过 7×10^{-5} 托。

离子源中反应气体的压强对化学电离的调整是最重要的因素。产生适当的反应加添离子足以得到最大的样品电离是一个精细的平衡作用。化学电离室中的压强甲烷是0.3托，异丁烷是0.4托。最后的调整值决定在示波器萤光屏上直观加添离子为最佳。

在化学电离中，离子的形成与运动都不同于电子轰击电离。在化学电离室中希望有一个较长的停留时间，以增加离子形成的机会。尤其是由于电离室的构造，一个离子能够离开离子源的通道仅有前面的狭缝。因此在化学电离源中不需要推极电压。实际上发现离子流当离子推极电压相对于离子源金属块为零时最大。

在电子轰击电离源中，灯丝中电流是由电子收集器接收的总电流经过反馈电路控制的。平常这是灯丝总发射的一部分，同时常常作为收集与发射比的基准，是灯丝特性的一个指标。但在化学电离中，当离子源工作在这样高的气压时，70电子伏的电离电子不能穿透电离室到收集器。当灯丝和金属块之间的电压增加到200伏时（原来电子学线路能够输出的最大电压），横过电离区到收集器的收集电流实际上仍然为零。所以在化学电离工作时，收集电流不能用来控制灯丝电流，而只能用灯丝的总发射来代替。

在电子轰击电离时，电离电子的准直是必须的，所以常在离子源上安放永久磁铁来达到。但在灯丝电压为200伏时，在化学电离源中，去掉准直磁铁，观察离子流并没有差别。

但也没有观察到如同文献〔2〕中指出的,离子源中的电弧放电往往与准直磁铁的存在有关。为了电子轰击电离工作,仍保留了准直磁铁。

在化学电离源工作时,大量反应气体引入离子源,所以比电子轰击电离工作时更容易被沾污。因此在工作中应该使用最高可以允许的离子源温度。离子源烘烤可以减少沾污,最好离子源调到300°C过夜,烘烤去除沾污。

离子源的抽空是由800升/秒的高真空油扩散泵完成。扩散泵与离子源真空室之间有一个新设计的防止扩散泵油蒸汽进入离子源的螺旋形水冷却隔离器,以代替过去一般采用的障板和液氮冷阱,效果良好,水隔离器后面到离子源室的有效抽速大约为600升/秒。

参 考 文 献

- [1] D. Beggs, M. L. Vestal, H. M. Fales and G. W. A. Milne, R. S. I, 42, 1578 (1971)
- [2] Pinnacle, Extranuclear Laboratories, Inc, Vol.4, №1,(1977)
- [3] Richard. M. Milberg and Cater Cook, Jr-1, J.Chromatorgraphic, Science, Vol.17, №1,1979

A Combined EI/CI Ion Source

Zhang Jifang

(Scientific Instrument Factory, Academia Sinica)

Received 3, May 1985

Abstract

The performance and construction of a combined EI/CI ion source designed for GC/MS are described. The pressure of reagent gas in CI chamber is about 1 Torr while the pressure in the remainder of the source housing does not exceed 7×10^{-5} Torr. In the electron bombardment mode of operation, the source is almost exactly as sensitive as the original, in that it gives the same ion current for a standard does of air