

离子门参数对真空紫外光电离-大气压 离子迁移谱仪性能的影响

时迎国^{1,3}, 姚 琰², 李安林², 李 芳¹, 王俊德¹, 李海洋¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 安阳工学院, 河南 安阳 455000;

3. 辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:离子门是离子迁移谱仪的一个重要部件, 主要作用是用来控制离子以脉冲的方式有效地进入迁移管。以丙酮为例, 详细研究了离子门的脉冲宽度、电压差及离子门处的横向电场强度分布等对大气压离子迁移谱仪的分辨率和灵敏度的影响, 这些参数对研制高分辨率、高灵敏度的实用化大气压离子迁移谱仪有指导意义。

关键词:大气压离子迁移谱仪; 离子门; 真空紫外电离

中图分类号: O657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2007)01-01-04

The Parameters of Ion Gate on the Performance of A VUV Ionization-Atmospheric Pressure Ion Mobility Spectrometer

SHI Ying-guo^{1,3}, YAO Lian², LI An-lin², LI Fang¹,

WANG Jun-de¹, LI Hai-yang¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China;

3. Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: Ion gate is one of the important parts in an ion mobility spectrometer. The main function of the ion gate is to control the ions to fly into the drift tube in pulse mode. The effect of the electric field of the ion gate and the width of pulse that controlled the ion gate opening time on the VUV ionization-atmospheric pressure ion mobility spectrometer were discussed using the sample of acetone. Those parameters are helpful for designing high resolution, high sensitivity atmospheric pressure ion mobility spectrometer.

Key words: atmospheric pressure ion mobility spectrometer; ion gate; VUV-ionization

离子迁移谱仪 (ion mobility spectrometer, IMS), 也称离子迁移率谱和离子淌度谱仪, 是

20 世纪 70 年代初出现的一种新的分离和检测技术^[1], 它根据离子漂移时间的差别对离子进行

收稿日期: 2006-04-27; 修回日期: 2006-08-14

基金项目: 国家 863 课题便携式有机污染物在线监测离子迁移谱技术研究 (2005AA641020)

作者简介: 时迎国 (1982~), 男 (汉族), 山东滕州人, 硕士研究生, 从事分析仪器研发。

通讯作者: 李海洋 (1964~), 男 (汉族), 河南汤阴人, 研究员, 从事快速分离和检测技术。E-mail: hli@dicp. ac. cn

识别。由于离子迁移谱仪工作在大气压条件下，易于微型化，成本低，所以有人称其为“穷人的质谱”(poor man's mass spectrometer)^[2]。在早期的研究工作中，IMS 装置结构简单和灵敏度高(检出限达 ng 级甚至 pg 级)的特点引起了人们极大的兴趣。IMS 技术发展初期主要应用于爆炸物和化学毒剂的检测方面，并于 20 世纪 80 年代初，研制出军用现场检测仪器。但是，当时由于其分辨率低，并且人们对大气压力下离子化的特性了解不多，IMS 技术在民用方面的发展缓慢。进入 20 世纪 90 年代，随着公开发表文章的增多和商品化离子迁移谱仪的推出，国际上研究 IMS 技术的机构和人员逐渐增多^[3]。近年来，反恐稽毒的需求极大地促进了现场高灵敏、高选择性检测设备的发展。IMS 特别适合于一些挥发性有机化合物的痕量探测，如化学战剂、毒品、爆炸物和大气污染物等，已经广泛地应用在机场安检和战地勘查，并在环境监测、工业生产等方面也有应用^[3-4]。

离子迁移谱仪的工作原理^[5]是在大气压条件下，离子在弱电场(小于 $1\,000\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$)的范围内其运动速度正比于电场强度， $v=KE$ ，这里 v 为离子的速度； E 为电场强度； K 为离子迁移率。离子迁移率在弱电场的范围内为常数，其数值主要取决于离子的结构、质量、电荷数和尾吹气体的种类等因数，不同的离子其迁移率的数值是不同的。

鉴于 IMS 的重要而广泛的应用价值，大连化物所快速分离与检测实验室在国家 863 计划

的支持下，近几年来对大气压离子迁移谱技术进行了研究和探索，研制了不用放射性元素电离的便携式大气压离子迁移谱仪。

1 仪器介绍

离子迁移谱仪的核心部件——离子迁移管的实物照片示于图 1。

实验室自制离子迁移谱仪工作是在室温和常压条件下。高压电源通过串联的电阻使各不锈钢金属环具有一定的电压，聚四氟乙烯主要用来使各不锈钢金属环绝缘，这样在离子迁移谱仪的内部腔体内便形成一定程度上相当均匀的轴向电场。真空紫外灯(VUV-lamp)将样品电离成离子，离子在电场力的作用下沿轴向运动。离子门用来控制离子以脉冲的方式进入迁移管，不同迁移率的离子从离子门至法拉第接收盘的漂移时间不同，便形成了离子迁移谱图(这与时间飞行质谱有相似之处)。

实验室自制离子迁移谱仪中的离子门为 Bradbury-Nielson 型离子门^[6-7]。该离子门是将两排金属丝平行的放在同一平面上，当离子门开启时，离子门相邻金属丝的电压相等($U_1=U_2$)，在离子门处近似只有轴向电场，离子可以穿过离子门；当离子门关闭时，离子门相邻金属丝具有一定的电压差($U_1\neq U_2$)，该电压差所产生的垂直于轴向的电场使离子在离子门处撞到离子门金属丝而中和成中性分子，从而没有离子通过离子门进入漂移区。

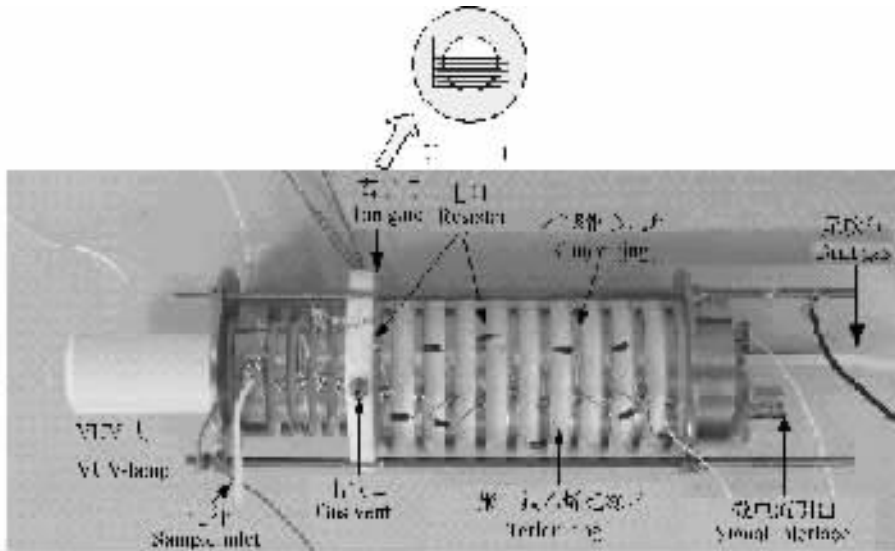


图 1 真空紫外光电离大气压离子迁移谱仪离子迁移管的照片

Fig. 1 Photograph of the ion drift tube of VUV ionization-atmospheric pressure ion mobility spectrometer

2 实验部分

2.1 主要仪器与装置

大气压离子迁移谱仪采用真空紫外灯作 IMS 的电离源。真空紫外灯的能量为 10.5 eV, 发出的光可以电离大多数有机物, 而不使它们解离, 因此是一种软电离技术。真空紫外电离对芳香族类和卤代烃类有机化合物的灵敏度很高, 产生的离子比较单一, 而且没有传统的以 ^{63}Ni 作离子源的离子迁移谱仪所带来的放射性污染^[8-12]。

高压源的正高压(3 600 V)加在进样处的金属环上, 零电压加在最后一个金属壳上, 如图 1 所示, 中间各金属环用 1 M Ω 电阻(离子门处除外)相连。装置主要参数: 离子源区长 2.5 cm, 内径 1.5 cm; 漂移区长 9 cm, 内径 3 cm; 金属环厚 0.1 cm, 聚四氟乙烯(绝缘部分)厚 0.6 cm; 离子门内径 1.5 cm, 金属丝直径 0.2 mm, 丝与丝间距为 0.8 mm。控制离子门开启脉冲由自制脉冲发生器产生, 频率为 20 Hz(可以调节), 脉冲宽度可以调节, 脉冲上升沿和下降沿均为纳秒量级。

2.2 主要材料与试剂

尾吹气为先经过硅胶干燥, 再经过活性炭净化的空气, 气流量为 600 mL $\cdot$ min⁻¹。样品为丙酮, 先经过硅胶除水, 再经过活性炭净化的空气, 采用顶空法吹入离子源, 流量约为 150 mL $\cdot$ min⁻¹, 丙酮样品的浓度约为 10 mg $\cdot$ L⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 脉冲宽度对谱图分辨率和灵敏度的影响

文献^[2, 11]中将离子迁移谱仪的分辨率定义为:

$$R = \frac{t}{W_h} \quad (1)$$

式(1)中 t 为谱图中峰的极大值处对应的时间, W_h 为半峰宽(峰高一半处的宽度), 这个定义和质谱中分辨率的定义有相似之处^[13]。分辨率是对谱图质量评价的指标。决定半峰宽的因素主要有^[2]: (1)最初的离子脉冲的宽度和分布情况; (2)离子脉冲在迁移管中因扩散造成的峰展宽; (3)离子间因库仑力相互排斥造成的峰展宽; (4)离子和中性分子的化学反应造成的峰展宽。其中(1)和(2)是造成峰展宽的主要因素, (3)和(4)对于峰展宽的影响相对与(1)和(2)可以忽略不计。因此,

$$W_h^2 = t_g^2 + t_{\text{diff}}^2 \quad (2)$$

式(2)中 t_g 为离子门开启造成的峰展宽, t_{diff} 为迁移管中因扩散造成的峰展宽。在实验中主要通过调节离子门开启时间来考察 t_g 对峰展宽的影响, 假定 t_{diff} 保持不变。

图 2 为改变离子门开启时间 t_g , 由 0.1 ms 到 1 ms 每隔 0.1 ms 变化一次测量一个谱图, 其中横坐标为离子的漂移时间 t , 纵坐标为离子强度 I 。从图 2 中可以看出, 随着离子门开启时间的增加, 丙酮样品峰的半峰宽逐渐增加, 谱图的分辨率逐渐下降, 但离子强度逐渐增加。当脉冲宽度大于 0.3 ms 时, 谱图的分辨率降低, 相邻两个峰的分离程度也变差。从即考虑谱图分辨率又保证仪器灵敏度和分离能力的角度来看, 脉冲宽度取 0.15~0.3 ms 是较合适的。

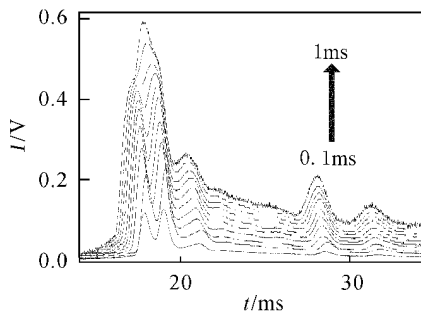


图 2 不同脉冲宽度下的丙酮样品谱图

Fig. 2 The spectra of acetone at different pulse widths

3.2 离子门处轴向电场强度对仪器灵敏度的影响

图 3 中, 横坐标为离子门处前后两环之间的电压降 U (V), 纵坐标为丙酮样品离子迁移谱的峰值电压。实验中保持离子门开启时间 0.2 ms

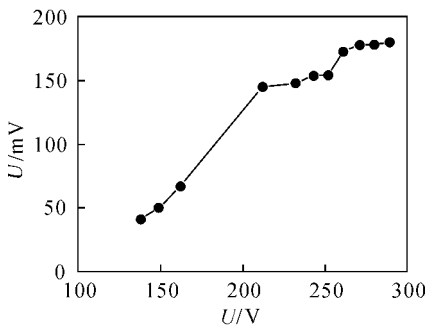


图 3 离子门处电压降对离子迁移谱仪灵敏度的影响

Fig. 3 Effect of voltage drop near the ion gate on the sensitivity of ion mobility spectrometer

不变,离子门中相邻金属丝间电压差保持 54 V。从图 3 中可以看出,增加离子门处的轴向电压降(相应的增加了离子门处轴向电场强度),有利于提高仪器的灵敏度,但当这个电压降增大到 280 V 后,这时再增加电压差,对灵敏度的影响不大。280 V 的电压降这个值大约为离子迁移谱仪中其他相邻不锈钢金属环间电压降的 2 倍。可以得出结论:离子门处的电场强度必须保证足够大以使离子在离子门开启的时间内能有效的通过离子门。

3.3 离子门上相邻金属丝间电压差对离子迁移谱仪的影响

图 4 中,横坐标 $\delta(V)$ 为离子门相邻金属丝间电压差的一半,纵坐标 $I(V)$ 为离子的峰值强度和基线的信号强度,分别用三角符号和圆点符号表示。在实验中,保持各不锈钢金属环间电压降不变,只改变离子门上相邻金属丝间的电压差值,从 31.6 V 至 132.6 V,每次变化小于 4 V (在谱图变化较明显处,每次变化小于 2 V)。从图 4 中丙酮峰值 $I(V)$ 变化趋势,可以看出存在使仪器灵敏度最大的离子门相邻金属丝间电压差值;谱图基线强度的变化,可以看出当离子门相邻金属丝间电压差超过一定值后,谱图基线将在零处;综合峰值强度和基线强度的变化趋势,可以发现使仪器灵敏度最大的离子门相邻金属丝间电压差值恰好为使谱图基线由非零值到零值的拐点处。可以得出结论:当离子门相邻金属丝间电压差值小于某一数值时,离子门在关闭时不能有效的拦阻离子通过离子门,结果基线为非零值;而当离子门相邻金属丝间电压差值超过该数值时,使得离子在离子门开启时也不能有效的通过离子门,所以仪器的灵敏度下降。在实验装

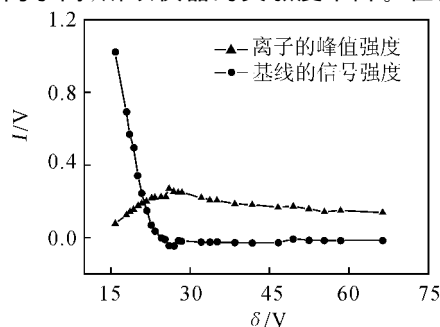


图 4 相邻金属丝间电压差对谱图的影响

Fig. 4 Effect of voltage drop nearby metal lines on the ion mobility spectrum

置中,离子门相邻金属丝差值约为 54 V 左右比较合适。

4 结 论

离子门处的电场是决定离子在离子门开启时通过离子门,关闭时有效的拦阻离子通过的关键。在本文实验装置中,离子门的开启时间要有一个合适的值(0.15~0.3 ms);同时在离子门开启时,离子门轴向电场要有一定的强度(大约为迁移管中电场强度的两倍);在离子门关闭时,离子门上相邻金属丝间电压差要有一个合适的值(54 V),以使离子有效的被拦阻。而且离子门处轴向电场强度和离子门上相邻金属丝间电压差两个参数之间不是孤立的,两者要有效的配合才能保证离子门充分发挥作用。

参考文献:

- [1] HERBERT H H, WILLIAM F S, ROBERT H L. Ion mobility spectrometry [J]. Anal Chem, 1990, 62: 1 201A-1 209A.
- [2] WU C, SIEMS W F, ASBURY G R, et al. Electrospray ionization high-resolution ion mobility spectrometry-mass spectrometry[J]. Anal Chem, 1998, 70(23): 4 929-4 938.
- [3] YINON J. Field detection and monitoring of explosives[J]. Trends in Anal Chem, 2002, 21(4): 292-300.
- [4] LI F, XIE Z, SCHMIDT H, et al. Ion mobility spectrometer for online monitoring of trace compounds[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2002, 57(10): 1 563-1 574.
- [5] EICEMAN G A, KARPAS Z. Ion Mobility Spectrometry[M]. Boca Raton: CRC Press, 1994.
- [6] VLASAK P R, BEUSSMAN D J. An interleaved comb ion deflection gate for m/z selection in time-of-flight mass spectrometry[J]. Rev Sci Instrum, 1996, 67(1): 68-72.
- [7] SZUMLAS A W, ROGERS D A, HIEFTJE G M. Design and construction of a mechanically simple, interdigitated-wire ion gate[J]. Sci Instrum, 2005, 76(8): 1-3.
- [8] BAIM M A, EATHERTON R L, HILL H H. Ion mobility detector for gas chromatography with a direct photoionization source[J]. Anal Chem, 1983, 55: 1 761-1 766.

离子引出信号不同,在第二个信号峰值过后,还会经历信号再次上升的一个过程。

(3) 等离子体具有很强的扩散效应,扩散系数为 $D \approx (18 \pm 2) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(4) 改变间距影响等离子体的扩散,而改变电压对等离子体扩散基本没有影响。

参考文献:

[1] CHEN F F. Decay of a plasma created between negatively biased walls[J]. *Physics of Fluids*, 1982, 25(12): 2 385-2 387.

[2] OKANO K. Theory of ion-extraction time from a plasma by a static electric field[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1992, 29(7): 601-607.

[3] YAMADA K, TETSUKA T, DEGUCHI Y. Ion extraction characteristics by an electric field on laser-produced barium plasma[J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, 67(11): 6 734-6 741.

[4] YAMADA K, TETSUKA T, DEGUCHI Y. New

scaling relation for ion extraction by external electric field on a barium plasma produced between parallel-plate electrodes[J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, 69(10): 6 962-6 967.

[5] YAMADA K, OKADA H, TETSUKA T, et al. Ion behavior in photoionization plasma originating from one-directional atomic vapor flow under external electric field[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1993, 30(2): 143-153.

[6] 王雅睿,包成玉. 原子激光同位素分离的离子引出技术[J]. *质谱学报*, 2003, 24(2): 370-376.

[7] 张云兴,朱 洪,张秀华,等. 等离子体屏蔽效应对离子取出时间影响的实验研究[J]. *原子与分子物理学报*, 1996, 13(2): 170-174.

[8] 迟 涛,包成玉,陈 戎,等. 平行板静电场法铯离子引出的实验研究[J]. *中国激光*, 2005, 32(5): 622-626.

[9] 宋晓鹏,陈 戎,包成玉,等. 平行板静电场法离子引出的对称收集[J]. *物理学报*, 2005, 54(9): 4 198-4 202.

=====

(上接第 4 页)

[9] LEASURE C S, FLEISCHER M E, ANDERSON G K, et al. Photoionization in air with ion mobility spectrometry using a hydrogen discharge lamp[J]. *Anal Chem*, 1986, 58: 2 142-2 146.

[10] SIELEMANN S, BAUMBACH J I, SCHMIDT H, et al. Detection of alcohols using UV-ion mobility spectrometers[J]. *Anal Chem Acta*, 2001, 431: 293-301.

[11] VAUTZ W, SIELEMANN S, BAUMBACH J I. Determination of terpenes in humid ambient air u-

sing ultraviolet ion mobility spectrometry[J]. *Anal Chem Acta*, 2004, 513: 393-399.

[12] ROKUSHIKA S, HATANO H, BAIM M A, et al. Resolution measurement for ion mobility spectrometry [J]. *Anal Chem*, 1985, 57: 1 902-1 907.

[13] XU B, LIU X B, YANG C X, et al. Research on performance of the monopole mass spectrometer with short electrode[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2005, 26(2): 101-104.

变极板间距的平行板离子引出的实验研究

张微啸, 曹宗亮, 包成玉

(清华大学工程物理系, 北京 100084)

摘要: 离子引出的研究在原子蒸气法激光同位素分离 (AVLIS) 工程中具有重要意义, 离子引出时间直接关系到整个系统的离子引出效率。平行板静电场法是 AVLIS 离子引出中最基本的内容。利用由 YAG 四倍频脉冲激光 (266 nm) 多光子电离产生的空气等离子体进行离子引出实验, 研究离子引出时间的变化规律。通过对实验数据的分析, 发现离子引出时间随极板间距增大而增加, 随引出电压变大而减小, 验证了离子引出时间的经验公式, 发现影响离子引出时间更本质的因素是平行板间电场强度。

关键词: 等离子体; 离子引出; 原子蒸气法激光同位素分离 (AVLIS)

中图分类号: O532; O562; O657. 63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2007)01-12-04

Experimental Study on Ion Extraction Process by Electrostatic Field between Two Parallel Plates with Adjustable Distance

ZHANG Wei-xiao, CAO Zong-liang, BAO Cheng-yu

(Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Ion extraction from laser-induced plasma is one of the key problems in atomic vapor laser isotope separation (AVLIS). Ion extraction by electrostatic field between two plates is the basic method for AVLIS. Experiments of ion extraction of air plasmas produced by the fourth harmonics of a YAG laser (266 nm) were carried out. The influences of applied voltage and plates distance on the ion extraction process were discussed and a scaling relation was proposed. The ion extraction time decreases with the increase of electric field intensity.

Key words: plasma; ion extraction; atomic vapor laser isotope separation (AVLIS)

原子法激光分离同位素 (AVLIS) 的基本原理是选择性激发^[1]。它利用原子光谱的同位素位移效应, 使用强的单色可调谐激光照射原子系统, 对目标同位素原子进行选择性激发直至电离, 而其他同位素仍处于未激发状态, 最后利用电磁方法将被电离的目标同位素的原子离子引

出, 完成分离过程。原子法激光分离同位素工程可以分为激光器系统和分离器系统。本工作是关于离子的引出与收集, 属于分离器系统。

离子的引出与收集过程是原子法激光分离同位素工程中的关键环节之一。平行板静电场法是离子引出中最基本的方法^[2]。使用平行板

电极在激光等离子体外部加一个恒定电压,由于等离子体屏蔽效应,电场只存在于等离子体鞘层中,绝大部分等离子体区域内没有电场。鞘层中的离子可以被迅速引出,随着鞘层中离子的不断引出,鞘层厚度也逐渐增加,使等离子体内部的离子也可以被电场收集。研究静电场中的离子引出规律有助于理解离子收集的物理过程,是进一步研究其他收集结构的基础,因此,它是离子引出研究的重点,国内外很多人对此进行了数值模拟和实验研究。严敏^[3]、熊家贵^[4-5]、谢国锋等^[6]用电子平衡流体模型、PIC-MCC 粒子模拟方法、电子平衡和粒子模拟的杂化方法等,对常见的几种静电场离子引出方法进行了数值计算和计算机模拟。Yamada 等^[7]利用 553.5 nm 染料激光两步电离钡原子蒸汽模拟激光分离铀同位素的过程,对影响离子引出时间的因素进行了详细的研究,并总结了钡离子引出时间的经验公式。张云兴等^[8]用铯模拟较高离子密度等离子体,证明了在离子密度为 $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 且具有厘米量级几何尺寸的等离子体中存在屏蔽效应。Ogura^[9]、迟涛^[10]、宋晓鹏等^[11]也从不同角度对平行板离子引出进行了实验研究。

离子引出时间是离子引出中最重要的参数。由于等离子体屏蔽现象的存在,离子引出时间变长,离子损失率增加。较短的离子引出时间往往意味着同等条件下的较高效率,因此,离子引出时间是衡量离子引出方法优劣的一个很重要的指标。

目前,在平行板法离子引出的实验中,还没有涉及到极板间距变化时的离子引出情况对比。因为实验在真空室中进行,难以在实验过程中改变极板间距。本实验采用了新的手段,可以对其他实验装置和实验参数不产生影响的情况下改变极板间距,得到仅改变极板间距时的离子引出信号,总结出了实验规律。

1 实验装置和方法

平行板法离子引出的实验装置示于图 1。实验采用 YAG 四倍频脉冲激光(266 nm),脉冲持续时间 10 ns,工作频率 2 Hz,光束直径 9 mm,通过真空室外壁上的石英窗口垂直入射并将激光路径上气压约为 0.5 Pa 的空气电离。激光出射窗口后放置激光功率计,用以监测激光功率的稳定性。通过外接高压电源在两极板间产

生平行电场,左极板为阳极板(高压极板),离子在电场的作用下被迅速从等离子体中引出,并被收集到阴极板上。两平行板电极(80 mm×120 mm)采用镍板制成,防止散射光打在极板上产生光电效应。在阴极板上被收集的离子所产生的电流信号通过串联在电路中的电阻(10 kΩ)转化成电压信号,由虚拟示波器(TPS2014)采集并储存,最后用计算机对实验数据进行处理和分析。离子引出过程的最高峰值电流为毫安量级,通过串联电阻造成的电压变化只有几伏,而外加电压有几百伏,因此实验中可以忽略串联电阻分压对平行极板间引出电压的影响。

实验中设计并制造了机械传动装置,从真空室外对极板位置进行调节,使两极板做相向或背向运动,保证了激光光束始终位于两极板正中。在改变极板间距时,可以保证真空度等其他实验条件不变,使得极板间距不同时的引出信号易于比较。

如图 1 所示,真空室内的激光通路上都有空气等离子体产生,而两极板之外的区域同样有电场存在,使得极板区域之外的离子也能被阴极板收集到,导致测量到的离子信号偏大,实验结果存在一定的误差。为了确定此误差的大小,把阴极板分成竖直的十等份,分别测量其离子引出信号。结果表明:中间几条极板的离子信号基本一致,边缘极板的信号较大,这是极板区域之外的离子被收集造成的。对此信号进行分析发现:边缘极板信号的特点在于整个收集过程中的幅度普遍偏大,收集到的电量较多,但引出时间的变化不大,把十条极板的信号加在一起,对引出时

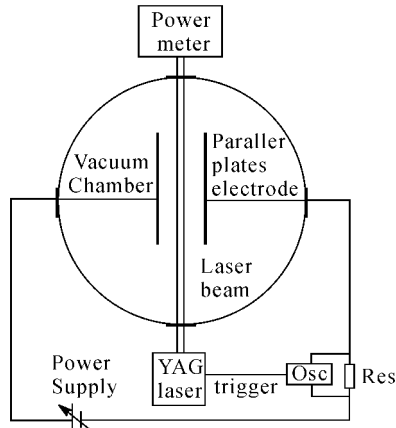


图 1 平行板法离子引出实验装置图

Fig. 1 Diagram of the ion extraction experiment unit of parallel plate method

间的影响就更小了。因此,边缘效应的存在基本不影响本实验中对离子引出时间的测量。

2 实验结果与讨论

在整个实验过程中,真空室内的气压始终保持在 0.5 Pa 左右,功率计显示激光脉冲功率一直很稳定,可以认为,每次引出离子时的光致等离子体初始密度相同。每次改变极板电压或极板间距时均可认为其他实验条件保持不变,把问题简化成为单变量函数来进行分析。

对每个实验信号都采用示波器自带的平均测量功能,所得信号为 16 次平均的结果。由于实验信号中存在脉冲激光器电场产生的高频噪声干扰,对引出信号用 butter 滤波器(最大平滑滤波)进行了数字滤波处理,最大限度的去掉了高频噪声而不损伤低频信号,滤波前后的信号曲线图证明了此方法确实有效。滤波后不同电压下离子引出信号曲线示于图 2。可以看出,随着引出电压的升高,离子信号的峰值也增高,同时引出时间缩短。定义离子引出时间为离子引出量达到总电量 95% 的时间,由此定义计算出离子引出时间并进行比较,以总结离子引出时间随极板间距和极板电压的变化规律。

2.1 引出时间与极板间距的关系

离子引出时间与极板间距的关系示于图 3,从图 3 可以看出,在其他条件相同的情况下,极板间距越大,离子引出时间越长。由理论分析可知,在外加电压相同的情况下,极板间距越大,极板间的电场强度越小,离子运动到极板的路径变长,离子引出时间也相应增加,这与实验结果吻合。

对实验结果进行进一步分析发现,电场强度才是决定离子引出时间更本质的因素。在电场强度相同的情况下,极板间距较大时,离子引出

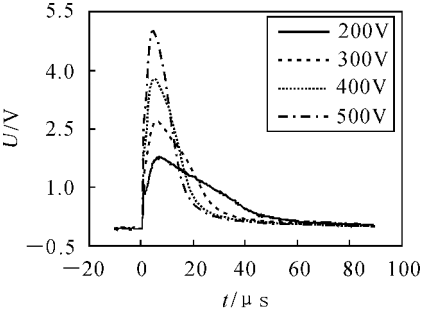


图 2 离子引出信号波形图
Fig. 2 Waveform of the ion current

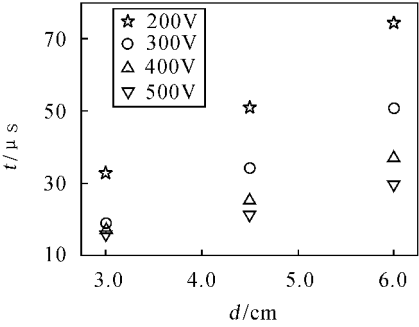


图 3 离子引出时间与极板间距的关系
Fig. 3 Relation between the ion extraction time and the plates distance

时间稍有增加,但并不显著。各点的引出时间长短与对应的电场强度大小的关系基本一致。这是因为影响离子引出时间的主要因素是等离子体屏蔽,而鞘层形成的反向电场大小与外电场大小一致,屏蔽层被破坏的时间与电场强度直接相关。离子进入鞘层后被外电场加速引出,此时间与离子在屏蔽层中被束缚的时间相比很短。因此,离子引出时间与极板间距关系较小,而受电场强度影响明显。

2.2 引出时间与极板电压的关系

图 4 表示不同电压下阴极板上离子引出时间,不同的曲线表示不同的极板间距。从图中可以看出,离子引出时间随电压升高而明显减小。

等离子体在电场中产生的瞬间,靠近阴极的电子迅速被排斥,而离子几乎未动,由于内电场的存在形成屏蔽层,产生等离子体屏蔽。外电场几乎进入不到屏蔽层内,电场作用仅局限于鞘层,导致离子引出时间增长,从而增大了离子的损失率。当离子电流达到最大值时(波形的最高点),鞘层和屏蔽层建立完毕。电场开始从鞘层

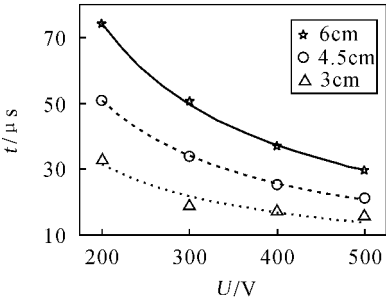


图 4 离子引出时间与外加电压的关系
Fig. 4 Relation between the ion extraction time and the applied voltage

中引出离子,鞘层渐渐变宽,屏蔽层变窄并消失,直至完成离子引出过程,整个过程示于图 2。因此,存在等离子体屏蔽时的离子引出时间要比没有等离子体屏蔽时的引出时间长得多。

2.3 离子引出时间的经验公式

Yamada 等^[7]对大量实验数据进行总结,提出离子引出时间与外加电压、等离子体宽度和离子初始密度的关系,可以用幂指数乘积的形式来表达:

$$\frac{\tau}{\tau_s} = \left(\frac{V}{10^3}\right)^\alpha \left(\frac{D}{5}\right)^\beta \left(\frac{n_i}{10^{15}}\right)^\gamma \quad (1)$$

其中 V 为外加电压, D 为等离子体宽度; n_i 为离子初始密度; τ_s 为外加电压 1 000 V, 等离子体宽度 5 cm, 离子初始密度 10^{15} m^{-3} 时的离子引出时间; α, β, γ 为待定参数; τ 为待求的离子引出时间。在本实验中, 由于真空室内气压以及激光功率均保持不变, 可以认为离子初始密度不变, 激光脉冲的直径不变, 因此, 等离子体宽度不变, 而极板间距的变化则未包含在公式(1)中, 可将公式(1)变为只与外加电压有关的形式:

$$\frac{\tau}{\tau_s} = \left(\frac{V}{200}\right)^\alpha \quad (2)$$

对于实验中不同的极板间距, 其 τ_s 值也应有所不同, 应该分别进行计算。实验数据用幂函数形式进行拟合, 所得曲线如图 4 所示。三条曲线拟合所得 α 值分别为: $-0.995\ 58 \pm 0.022\ 49$, $-0.980\ 17 \pm 0.024\ 96$ 和 $-0.904\ 57 \pm 0.183\ 28$, 说明本实验条件下的指数系数应在 -1 左右。同 Yamada 所得公式相比, 函数形式相同, 只是 α 值稍有出入 (Yamada 所得值为 -0.81), 这应该是由实验条件不同造成的。

3 结 论

研究了可变间距的平行板静电场法离子引出的实验规律, 在本实验参数范围内, 可以得出如下结论:

1. 离子引出时间随极板间距的增大而增加。本质上来说, 决定离子引出时间的关键因素是外加电场强度。

2. 离子引出时间随引出电压的增加而减少, 且基本成幂函数关系。

为了减少离子引出时间, 提高离子引出效率, 应尽量减小极板间距, 使初始等离子体尽量充满两极板间的空间, 同时提高引出电压, 达到增加电场强度的目的。

参考文献:

- [1] 王德武. 激光分离同位素理论及其应用[M]. 北京: 原子能出版社, 1999: 74-80.
- [2] 王雅睿, 包成玉. 原子激光同位素分离的离子引出技术[J]. 质谱学报, 2003, 24(2): 370-376.
- [3] 严 敏, 应纯同, 王德武, 等. 二维无碰撞离子引出过程的数值模拟[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 1996, 36(6): 5-10.
- [4] 熊家贵, 王德武. 考虑碰撞的二维离子引出过程的数值模拟[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 1999, 39(10): 48-51.
- [5] 熊家贵, 王德武. 离子引出的二维 PIC-MCC 模拟[J]. 物理学报, 2000, 49(12): 2 420-2 426.
- [6] 谢国锋, 王德武, 应纯同. 计及溅射损失的平行板静电场法离子引出和收集[J]. 物理学报, 2005, 54(4): 1 543-1 551.
- [7] YAMADA K, T TETSUKA, DEGUCHI Y. New scaling relation for ion extraction by external electric field on a barium plasma produced between parallel-plate electrodes[J]. J Appl Phys, 1991, 69(10): 6 962-6 967.
- [8] 张云兴, 朱 洪, 张秀华, 等. 等离子体屏蔽效应对离子取出时间影响的实验研究[J]. 原子与分子物理学报, 1996, 13(2): 170-174.
- [9] OGURA K, ARISAWA T, SHIBATA T. Ion collection from laser-induced plasma using positively biased wire electrode[J]. Jpn J Appl Phys, 1992, 31(5): 1 485-1 490.
- [10] 迟 涛, 包成玉, 陈 戎, 等. 平行板静电场法铯离子引出的实验研究[J]. 中国激光, 2005, 32(5): 622-626.
- [11] 宋晓鹏, 陈 戎, 包成玉, 等. 平行板静电场法离子引出的对称收集[J]. 物理学报, 2005, 54(9): 4 198-4 202.

用 Pro/E 实现对离子阱的结构仿真设计

陈 侃¹, 黄元庆¹, 周 振², 蔡子霞¹, 朱建共¹

(1. 浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 浙江 杭州 310027; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要:简述了三维四极离子阱的基本结构和工作原理。探讨了用 Pro/E 设计三维四极离子阱基本结构模型的一种简要方法, 用参数方程建立基准辅助双曲线, 得到了三维四极离子阱的一般实体模型图。

关键词: Pro/E; 离子阱; 结构仿真

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2007)01-16-07

Design for the Configuration of Three-Dimensional Quadrupole Ion Trap Based on Pro/Engineer Wildfire

CHEN Kan¹, HUANG Yuan-qing¹, ZHOU Zhen², CAI Zi-xia¹, ZHU Jian-gong¹

(1. State Key Lab of Modern Optical Instrumentation of Zhejiang University, Zhejiang 310027, China;

2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The basic structure and working principle of a three-dimensional quadrupole ion trap, a vacuum mass spectro meter are described. A brief method of design for the configurable model of three-dimensional quadrupole ion trap is discussed by several points. Finally a solidified approximate model is established in Pro/E.

Key words: Pro/E; ion trap; configuration

四极滤质器及其派生仪器三维四极离子阱已被广泛应用于化学、生物、地质、微电子等许多领域。与同类动态质谱仪器相比, 三维四极离子阱不但具有结构小巧, 重量轻, 能在极低压强下长时间储存离子等优点, 在离子储存及检测方式上也独具特点^[1]。本工作拟用优秀的三维实体建模软件 Pro/Engineer Wildfire 实现对三维四极离子阱基本结构的构建。

1 三维四极离子阱的结构特点

四极滤质器(四极质谱计)的工作原理是, 根

据不同质荷比的离子在直流-高频双曲面电场中运动轨迹的稳定与否来实现质量分离。它的派生仪器——三维四极离子阱的基本工作原理与其相仿, 但在结构和性能上有其特殊性。在三维四极离子阱中, 离子在三个坐标方向上都受振荡力的约束, 被捕集在离子阱内部。在极低的压强下, 离子能贮存在仪器内达数天之久^[2]。三维四极离子阱的质量分析器由三个旋转对称的双曲面电极构成, 结构示于图 1, 图中 A、B 分别为上、下端盖电极, C 为环电极。仪器的电极系统是三个绕 z 轴旋转对称的双曲面, 中间形成双曲

面电场。直流电压 U 和 高频电压 $V\cos\omega t$ 加在 环形电极和端盖电极之间,两个端盖电极均处于 地电位。环电极内侧距为 $2r_0$,端盖之间的距离 为 $2z_0$ 。当环电极加上高频电压 $V=U-V\cos\omega t$ 后,则阱内 $(x^2+y^2<r_0^2,-z_0<z<z_0)$ 任一点 电位为:

$$V(x,y,z)=(U-V\cos\omega t)\cdot(x^2+y^2-2z^2)/2r_0^2+(U-V\cos\omega t)/2 \tag{1}$$

$$r_0 \text{ 与 } z_0 \text{ 的关系为: } r_0^2=2z_0^2 \tag{2}$$

式中, V 为高频电压幅值; U 为直流分量; ω 为角频率($\omega=2\pi f$)^[3]。式(2)将作为用 Pro/E 设计离子阱结构关系的重要参考式。

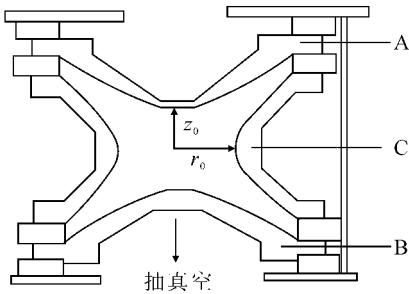


图 1 离子阱的结构示意图

Fig. 1 Configuration sketch of a ion trap

2 用 Pro/E 设计离子阱结构模型的基本过程

美国 PTC 公司推出的 Pro/Engineer 是优秀的三维 CAD/CAM/CAE 集成软件,是强大的实体建模设计工具。它提出的单一数据库,参数化、基于特征、全相关的设计概念改变了机械 CAD/CAM 的传统观念,成为业界新标准。本设计基于 Pro/E Wildfire2.0 版。

由于三维四极离子阱主要由上、下端盖电极和环电极组成,中间形成双曲面电场,因此设计的重点在于两个实体旋转双曲面和双曲旋转环面。设计创建基准双曲线,并对其编辑修剪;在草绘模式下分别由闭合截面与开环截面生成旋转曲面是本设计重点中的难点。

2.1 设计要点一:建立基准辅助曲线

运行 Pro/E,设置工作目录,新建文件,选择进入三维零件实体模式。

单击插入基准曲线图标,弹出菜单管理器,出现“曲线选项”菜单,选择“从方程完成”命令,打开“曲线:从方程”对话框,弹出菜单管理器“得到坐标系”菜单,在 Pro/E 界面工作区选择坐标系,在菜单“设置坐标系类型”中选取“笛卡

儿”坐标系(系统用 x,y 和 z 表示坐标值,即直角坐标系)。

系统显示编辑器窗口,此时输入曲线方程作为常规特征关系,输入双曲线参数方程:

$$\begin{aligned} x &= 4 / \cos(t * 89) \\ y &= 4 * \tan(t * 89) \\ z &= 0 \end{aligned}$$

操作界面示于图 2。保存后退出,因参数方程分母不为 0,故输入的方程只在第一象限显示,如图 3 所示。



图 2 记事本中的双曲线方程

Fig. 2 Hyperbola equation in the wordpad

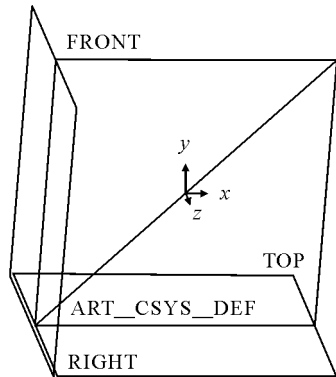


图 3 创建的基准辅助曲线

Fig. 3 The fiducial assistant curve established

2.2 设计要点二:创建两个实体旋转双曲面

2.2.1 创建旋转特征 点击草绘图标,进入草绘器,在二维草绘模式下草绘旋转截面,选择相应的草绘平面、草绘视图方向及参考线。

2.2.2 编辑辅助双曲线 截取旋转双曲面的基本截面:单击创建图元图标,抓取上述创建的双曲线,将鼠标移至基准双曲线附近,待双曲线变成青色,单击使之变成黄色,即抓取完毕,如图 4 所示。单击插入基准点图标,在双曲线尾端插入一基准点,移动双曲线并将它适当放大,在前端附近插入另一基准点,双击尺寸线设置其到 x 轴距离为 5.0,如图 5 所示。

在菜单栏上选择“编辑|修剪|删除段”,将鼠标移动到插入的两个基准点之间的线段附近,待