

瞬短脉冲辉光放电飞行时间质谱仪*

杭伟 杨芃原** 杨成隆 苏永选 王小如 黄本立
(厦门大学化学系 厦门 361005)

[摘要]本文介绍了本实验室研制的瞬短脉冲辉光放电飞行时间质谱仪(Micro-second Pulsed Glow Discharge Time-of-Flight Spectrometer)。其中,辉光放电离子源具有离子产额高、工作稳定可靠等特点,可用于对金属(合金)样品的直接分析。该仪器为国内首台自制的常压(低真空)等离子体飞行时间质谱仪,亦为国际上首台瞬短脉冲辉光放电质谱仪,为研究瞬短脉冲辉光放电及其应用这一新兴领域打下了基础。仪器的分辨本领优于500。

关键词:瞬短脉冲辉光放电 飞行时间质谱仪 接口 离子垂直引出

1 简介

飞行时间质谱仪(TOFMS)素以离子利用率高、分析速度快而著称。早在本世纪60年代,人们就开始尝试使用TOFMS来分析常压离子源(API)中的连续离子流^[1],但因效果不够理想,而让位于适合连续离子检测的四极质谱仪(QMS)。因四极质谱仪的离子利用率低(低于千分之一),进行痕量分析时要耗费大量的样品,于是在90年代初,TOFMS又被重新利用^[2,3],研究表明^[4],在分析连续离子流时,TOFMS与QMS的离子利用率几乎相同,而对脉冲离子源来说,TOFMS则优于QMS。本文报道了我们初步研制的瞬短脉冲辉光放电TOFMS及其调试和实验。

2 辉光放电原理

辉光放电(GD)离子源的工作原理已有详细的介绍^[5]。其放电模式通常有3种:(1)射频放电;(2)直流放电;(3)脉冲直流放电。射频方式工作是变化着的射频电压可以在整个放电等离子体中引起电离,而直流放电方式是电子只能从阴极位降中获得实现电离所需的能量。若使放电脉冲化,得益将是明显的:在相同的平均功率下,可以获得比直流供电更高的峰电流和峰电压,从而获得较高的溅射率和较大的离子流。

本实验室“直流供电与瞬短脉冲供电时空心阴极灯(HCL)的发射光谱特性的研究”表明^[6],在脉冲供电下HCL离子流的强度较直流放电有较大幅度的提高,离子流强度随

1994年6月14日收

* 国家自然科学基金重点资助项目及国家教委优秀青年教师基金资助项目

** 通讯联系人

脉冲电流的增加而增加,随占空比的减小而增加。以上结果预示了在更短的脉冲(瞬短脉冲)大电流供电下,将有可能更大幅度地提高离子流强度。这是因为在脉冲放电初期,主要产生原子云,然后原子云再进一步碰撞电离形成离子云,随着瞬态放电电流的急剧上升直至峰值,而采用瞬短脉冲离子云可能部分由溅射而直接产生。据此原理,本实验室采用瞬短脉冲辉光放电电源作为质谱仪的离子源,获得比常规脉冲放电电源更高的溅射率和更强的离子流。由于飞行时间质量分析器要求离子源以脉冲方式将离子引入飞行管中,因此瞬短脉冲辉光放电电源与它有机配合,达到较高的离子利用率。

3 仪器的构造

3.1 瞬短脉冲辉光放电离子源(GD)

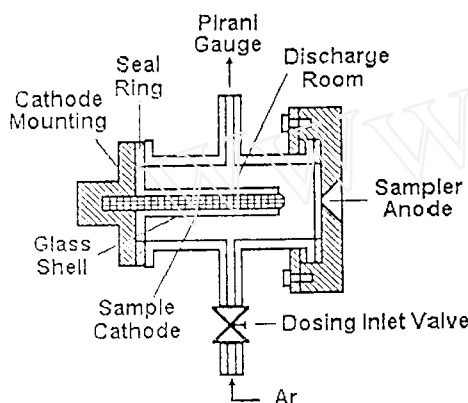


图1 辉光放电离子源结构图

式真空泵(上海真空泵厂制)来实现。GD离子源的供电电源是本实验室设计和组装的瞬短脉冲辉光放电电源。此供电电源的脉冲幅度为600V和1000V两档,其脉冲电流从零到十几安培可调,脉冲宽度从0.1到10 μ s可调。

3.2 飞行时间质量分析器

辉光放电离子源与质量分析器联用时,必须适当考虑放电源和分析器各自苛刻的工作条件,放电源是在1~100Pa的气压下工作的,而质量分析器则要求为10⁻³~10⁻⁴Pa的真空度。本质谱仪采用2个真空泵来实现差动抽气。整个系统如图2所示。质谱仪采用三级真空室的设计。第一级为辉光放电室,其真空度依靠第二级来维持;第二级的真空度是由抽速为70L/s的旋片式真空泵来完成;第三级用2个抽速为450L/s的分子泵(浙江大学机械厂制),分子泵的前级泵分别为4L/s和2L/s旋片式真空泵(上海真空泵厂制)。常用的各级真空度示于表1。

图1为GD离子源的结构示意图。离子源的阳极(即采样板 Sampler)为地电位。采样板中心喷嘴(即采样孔)的直径为1.0mm,待测样品(阴极)一般是用机械方法加工成直径3mm,长度15mm的短棒或长15mm,深10mm的半空心圆筒,其外径为6mm,内径3mm。样品的端面到采样板的距离7mm。采样板的材料为不锈钢,采样板与样品之间的真空室用玻璃吹制而成,可直接观察辉光放电。阴极座与玻璃室之间由氟橡胶圈密封,氩气是用上海真空泵厂产的针阀引入GD离子源。整个系统的真空度由质谱仪中处于采样板和分离锥之间的1个抽速为70L/s的二级旋片

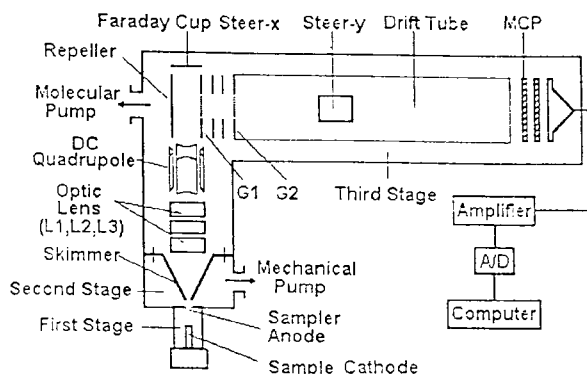


图2 瞬短脉冲辉光放电飞行时间质谱仪原理图

如图2所示,分离锥(Skimmer)的孔径为1.0mm,根据超声膨胀静止带的位置^[7],锥顶与采样板之间的距离定为6mm。在距分离锥锥顶10mm处有1套由3段不锈钢圆筒(直径10mm)做成的离子光学透镜(L1、L2、L3),紧接着有一小型直流方式的四极杆(DC Quadrupole)。飞行时间质量分析器与离子透镜的光轴成直角。辉光放电产生的离子,由于压强差及静电场的作用,呈膨胀云的形式通过采样板及分离锥,再经过离子透镜系统的聚焦及四极杆的压缩,变成椭圆截面的离子束进入直角引出区(the right-angle extraction region)。直角引出区位于推斥板(Repeller)与引出电极(G1)之间,距离为12mm。在引出区还有1个黄铜片做成的法拉第筒(Faraday Cup),可以用来测量离子流的强度。当正脉冲施于推斥板时,离子被推斥而折转约90度进入加速区,加速区由2片直径80mm、距离5mm的不锈钢栅网构成(G1、G2),各电极中央开有25×25mm的方孔,上面有栅网,供离子通过。加速后的离子被引入无场漂移空间。由于离子在X方向动能较大,而Y方向的动能较小,这种离子垂直引入分析器的方法有利于提高仪器的分辨率^[8]。在离加速板G2 2mm处有X偏转板(长40mm,宽30mm),X偏转板的电位抵消离子在分离锥超声膨胀时获得的X方向的动能,防止离子打在飞行管上而损失。飞行管上还装有1块长40mm宽30mm的Y偏转板,离加速板G2 30cm,将窄脉冲施于Y偏转板时,可除去基体离子对谱图的干扰及对微通道板寿命的影响。TOMFS及离子透镜的电压示于表2。

表1 质谱仪及接口的真空度

第一级(辉光放电源)真空度	100 Pa
第二级(采样板与分离锥之间)真空度	5Pa
第三级(飞行管)真空度	2×10^{-3} Pa

表2 TOFMS及离子透镜的电压

名称	电压(V)
加速电极 G2(加速电压)	-1580
飞行管	-1580
引出电极 G1	0
推斥板(Repeller)	-5~+180(脉宽 2μs)
X 偏转板	-1560
Y 偏转板	未加
四极杆(DC Quadrupole)	+30
离子透镜 L1	-350
离子透镜 L2	-450
离子透镜 L3	0
采样板(Sampler)	0
分离锥(Skimmer)	-15
微通道板	-3000

3.3 离子检测器和读出系统

仪器中的2个微通道板(MCP)式离子检测器由中国科学院电子研究所提供,接收面的直径是36mm,增益可达 $10^{7(9)}$ 。微通道板所得的弱电流信号用实验室自制的0~200MHz宽带放大器进行放大,放大器增益1~10倍可调,信号最大输出幅度为5V,对高速瞬态记录仪起保护作用。

离子信号的模数转换由1台F903高速瞬态记录仪完成(中国科技大学近代物理系研制)^[10],做成插件式安装在IBM-PC微机内,模数转换速度是 1×10^8 次/秒,最大记录长度64k,记录精度8bit。自制的时序脉冲发生器用于触发瞬态记录仪。

1台IBM386微机负责对输入的数据进行采集和处理,自编的软件具有谱图缩放、移动、质量标定、谱线标注等多种功能。

4 结果与讨论

初步的测试结果已经证明仪器的设计与组装都是成功的。

实验中用铜铁合金作为瞬短脉冲辉光

放电的空心阴极,用氩气作为放电气体,脉冲幅度为 600V。图 3 展示了样品获得的谱图。尽管这是单次脉冲所得到的信号,但所记录的质谱图已具有较强的信噪比,2 种主成分(Cu 和 Fe)连同由氩产生的峰在图中清晰可见,甚至浓度在百分之几到百万分之几范围

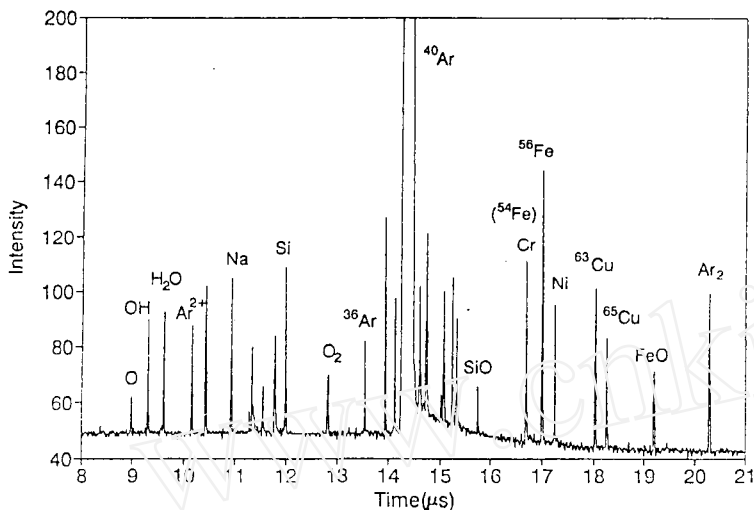


图 3 铜铁合金质谱图

内的几种元素也得到较满意的鉴别,其结果与电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测得的结果基本一致。说明仪器具有较高的灵敏度,可用于定性分析。信号经过多次累加,可提高信噪比,从而降低检测限。如将信号累加 10K/s 次,信噪比可改善 $\sqrt{10K} = 100$ 倍/s,因此检测限接近 10^{-9} /s 应无

问题。但目前加速电压引自国产 FH-426B 型高压电源,其漂移及纹波达 0.1~0.2%^[11],以半峰宽仅为 20ns 的 Cu 质谱峰在平均加速电压 1800V 时为例,电压实际范围可达到 1796~1804V,由此电压波动而造成 Cu 离子到达检测器的时间差异高达 37ns,加上其它不稳定因素,严重影响累加结果。所以,要使用信号累加技术来提高信噪比,必须采用高精度的直流高压电源。此外,离子垂直引出系统中加速场 G1 与 G2 之间的距离过近(15mm),造成电位渗透而将离子误引入无场漂移空间,产生噪音,因此,需要增加加速场的长度,减小电位渗透,目前这两方面的改进正在进行中。另一问题是氩离子过多而使检测器部分饱和,造成定量分析的困难。

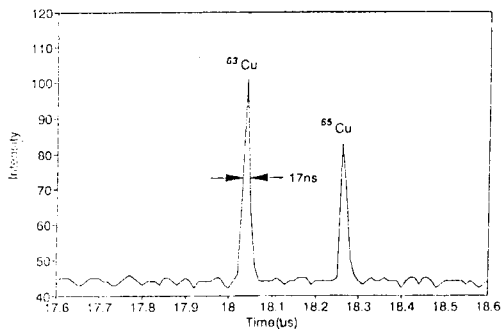


图 4 铜质谱峰

从谱图中的信号离子峰宽可以看出,尽管仪器还有待于进一步调试与改进,但已具有较高的分辨本领,图中各谱峰的半峰宽均小于 30ns。将谱图中铜的信号的时间坐标轴进行放大,得到铜的质谱图(图 4),从图 4 测得铜的半峰宽仅为 17ns,由此可算得仪器的分辨本领($R=t/2\Delta t$)约为 520。所用的瞬态记录仪最大采样频率为 100MHz,要求模拟信号的带宽应小于 50MHz。质谱信号的带宽明显大于 50MHz,如使用采样频率更高的瞬态记录仪,应可测到半峰宽

小于 20ns 的质谱峰。目前排斥板所施正脉冲的上升沿为 30ns,若改进至 10ns 以内,则仪器的分辨本领更佳。改进工作亦在进行之中。

5 展望

实验结果表明瞬短脉冲辉光放电飞行时间质谱仪具有离子源结构简单、离子流强、灵敏度高、分辨本领好、动态范围宽、分析速度快(一张完整谱图从氢到铀只要 30~40 μ s)等优点。本研究工作是国际上首次将瞬短脉冲辉光放电电源做为飞行时间质谱仪的离子源,而且其质谱常压进样技术、离子的垂直引出技术等国内首次实现的,仪器的分辨本领也高于同类飞行时间质谱计通常所能达到的水平。

目前仪器已初步建成,调试与实验也刚开始,下一步的研究工作将致力于仪器参数的优化、灵敏度和分辨本领的提高。随着工作的进一步开展,瞬短脉冲辉光放电飞行时间质谱仪不仅将运用于固体样品、薄层、深度、溶液残渣和压制粉末样品的分析,而且在地质、冶金、材料科学等领域中也将有广阔的应用前景。

参考文献

- 1 Halloran G, Fluegge R A, Betts J A *et al.* Tech Report, Bendix Corp. 1964, No. ASD-TDR-62-644, Part I
- 2 Chung H S, Edgar D L, Milton L L. Anal Chem, 1991, 63:2897
- 3 Ce Ma, Steven M M *et al.* Rev Sci Instrum, 1992, 63:139
- 4 Hieftje G M J. Anal Atom Spectr, 1992, 7:783
- 5 Harrison W W, Hess K R, Macus R K *et al.* Anal Chem, 1986 58 341A
- 6 林跃河. 厦门大学博士毕业论文, 1991
- 7 杨芃原, 王小如, 袁东星, 黄本立. 痕量分析, 1990, (6):28
- 8 Myers D P, Li G, Yang P, Hieftje G M. J Am Soc Mass Spectr, 1994, 5:1008
- 9 肖桂里, 金鲜女, 黄水英, 陈之和. 质谱学报, 1981, 2(1):67
- 10 中国科技大学快电子实验室. 高速瞬态记录仪 F903 的使用方法说明书
- 11 国营 261 厂. FH-426B 型 3kV 高压电源使用说明书, 1981

Micro-second Pulsed Glow Discharge Time-of-Flight Mass Spectrometer

Hang Wei, Yang Pengyuan *, Yang Chenglong, Su Yongxuan,
Wang Xiaoru, Huang Benli

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Received 1994-06-14

Abstract

A new system, micro-second pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometer, has been built up in our laboratory. The pulsed GD ion source has the characters of high ion production and working stability. It is suitable for direct analysis of metal in alloy. The instrument is the first homemade atmospheric pressure ionization mass spectrometer in our country, also the first micro-second pulsed GD source time-of-flight mass spectrometer in the world, which laid the foundation for the study and application of pulsed GD-TOFMS. Its resolving power is higher than 500.

Key Words: micro-second pulsed glow discharge, time-of-flight mass spectrometer, interface, right angle extraction

* To whom the correspondence should be addressed.

李炳林、孟宪厚同志逝世

质谱学会第2届理事、质谱学报第3、4届编委李炳林同志因病治疗无效,于1995年5月20日在京逝世,享年60岁。李炳林同志自1957年参加工作以来,为我国质谱学事业的发展,特别是无机质谱领域中作出了重要贡献。

质谱学会第3、4届常务理事、同位素质谱专业委员会第3届副主任孟宪厚同志因病治疗无效,于1995年8月26日在京逝世,享年56岁。孟宪厚同志从1963年参加工作后,一直从事同位素质谱分析工作,在同位素稀释质谱法和痕量元素分析方面取得了突出成绩,作出了重要贡献。他一贯热心关怀和大力支持学会和学报工作,积极参加并组织各种国内外学术活动,为学会做了大量有益的工作。

他们的逝世是我国质谱界的重大损失,质谱学会和质谱学报编辑部对此表示沉痛哀悼。