

脉冲激光离子源飞行时间质谱计的研制

郑兰荪 黄荣彬 王光国 李文莹 庄马展 周牧易

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

〔摘要〕以高能量密度的激光作用于固体样品表面,产生高温等离子体,以飞行时间质谱计对其进行质谱分析,是近年来发展较快的分析手段之一,具有灵敏度高,分析速度快,分析范围广,样品损耗少,可进行微区分析等优点。本文介绍了本研究小组自行设计与研制的脉冲激光离子源飞行时间质谱计的原理、构造及其初步测试结果。

激光,尤其是脉冲激光,能将极高的能量聚焦到很小的样品表面上,产生极高的局部温度,蒸发与电离出高温等离子体。它是质谱分析一种理想的离子源,可以用于表面微区分析,成为近年来质谱技术发展的方向之一。飞行时间质谱计灵敏度高,分析速度快,无质量限制,而且也处于脉冲工作状态,一个脉冲就可以得到样品的全谱信号。将飞行时间质谱计与脉冲激光离子源结合,就成为一种十分理想的质谱分析仪器。自1966年Fenner和Daly建立第一台红宝石脉冲激光微探针飞行时间质谱计^[1]以来,它的发展与应用受到越来越广泛的重视。

国外的主要商品仪器是西德Legbold-Heraeus公司推出的LAMMA-500、LAMMA-1000。国内中山大学分析测试中心几年前就开始了激光离子源的研制^[2]。我们从1987年底着手研制,现已建成了一台完全以微机控制的脉冲激光离子源飞行时间质谱计,并进行了初步的测试。

一、原理与特点

当高能量激光作用于固体样品表面时,样品迅速受热蒸发,如果能量足够高的话,样品

还将被电离,产生高温等离子体,这就是激光离子源。一般所需的激光能量密度在 $10^6 \sim 10^{11}$ W/cm²,显然只有脉冲激光才可能提供这样高的能量。产生的等离子体经过一定电场加速后,各种质量的离子都得到相同的能量,并在高真空无碰撞的条件下转化为向前飞行的动能,即: $E = eV = mV^2/2$ 。显然,离子的质量越大,飞行速度越慢。当这些离子在真空中飞行一定距离到达检测器时,不同质量的离子到达时间各不相同。以离子信号强度为纵坐标,飞行时间为横坐标,改变加速电场的极性,就可以分别得到正负离子的质谱图。

从以上介绍可以看出,该仪器具有如下优点:

(1) 分析速度快。只需要一个脉冲、几十微秒钟就可以得到一张完整的质谱图。为了提高信噪比,还可以将多次脉冲信号加以叠加和平均。

(2) 灵敏度高。目前所用的离子检测器已经具有检测单个离子的灵敏度,所分析的离子从产生至检测几乎不受损失。

(3) 损耗样品少。可以进行微量分析;样品无需前处理。

(4) 分析范围广。没有质量限制,通过

调整激光能量与波长,既可检测分子离子及较大的碎片离子,由此推测样品的结构,也可将其完全破碎成元素离子,进行定量分析;当激光能量密度大于 10^9 W/cm^2 时,各种元素的电离效率几乎相同。

(5) 可以进行微区分析。用光学聚焦系统,可以将光点聚焦到小于 $1 \mu\text{m}$,扫描样品架,即可以得到各组分在样品表面的分布情况。

根据所用的激光能量与波长的不同,激光离子源又可分为激光等离子体产生与激光脱附两种,本文的研究属于前者。

二、仪器构造

仪器的基本结构如图1所示。它主要包括高真空系统,脉冲激光源与光学系统,离子加速与离子光学系统,信号检测与控制系统等。所用的真空机组是上海曙光机械厂制造的JK-150型高真空油扩散泵机组,真空腔体与液氮冷阱等均为自行设计加工,加液氮后真空度可好于 10^{-7} 托,完全能满足质谱研究的要求。

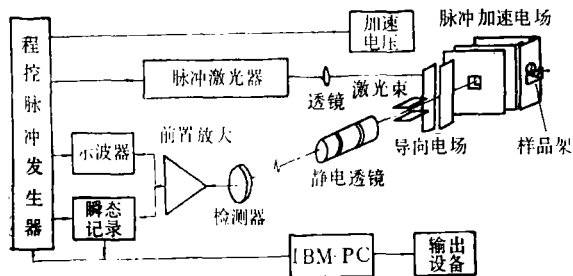


图1 仪器结构图

所用的激光器为KJ型 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 脉冲激光器(吴县电子设备二厂生产),静态输出功率大于 1 J ,以 $\text{LiF}:\text{F}^-$ 色心晶体被动调Q,脉宽 18 ns ,出光时间可由输入脉冲触发控制。目前仅以一焦距为 50 cm 的透镜聚焦,焦点处的光点直径约为 1 mm 。激光器另附有He-Ne激光作光路准直。

三片 $146 \times 160 \text{ mm}$ 的不锈钢电极构成了两极加速区,各电极中央开有 $25 \times 25 \text{ mm}$ 的方孔,上面有栅网,供离子通过。第一加速区宽

35 mm ,第二加速区宽 10 mm ,总加速电压在 $200 \sim 1000 \text{ V}$ 间可调,各级加速电压也分别可调,以改善仪器的质谱分辨率。为了保证加速电场的均匀性,样品位于加速电极板外 20 mm 处,激光通过第一加速区的中心聚焦至样品表面,产生的等离子体顺着与样品表面垂直的方向,通过一个 9 mm 宽的狭缝进入加速区。在该狭缝与样品之间还放置了一个中心有直径 10 mm 透孔的电极,能对进入加速区前的离子束进行聚焦,以缩小其空间分布。为了使离子能进入加速区,加速电场是脉冲的,脉冲的上升时间短于 $0.5 \mu\text{s}$,脉宽为 $20 \mu\text{s}$,这一高压脉冲叠加在一个 -100 V 至 $+100 \text{ V}$ 间可调的直流电平上。

离子出加速区后即进入自由飞行区,先后飞过两个方向互相垂直的导向电场,前者用于克服离子加速前所具有的初始动能,后者仅用于校正仪器可能具有的偏差,离子的聚焦透镜由三个直径相等,相互绝缘的圆管构成,两端接地,中间圆管的电位可以任意调节。离子的飞行距离为 1.2 m ,飞行漂移管的电位为零。

离子检测器由中科院电子学研究所研制,以两片直径为 36 mm 的微通道板和普通阳极构成,响应时间快于 10 ns ,增益可达到 10^7 。微通道板的外端接地,以保证离子在检测前始终在无场区飞行;检测器的阳极接正高压,所产生的信号用电容耦合出来。信号的前置放大器增益在200倍左右,带宽大于 100 MHz ,也是自行研制的。

输出信号可直接用示波器观察、记录,也可由瞬态波形记录后转由IBM-PC微机处理与显示。为了实现对整台仪器的完全微机控制,仪器还装备了一台程控脉冲发生器,可由微机设置各脉冲输出的时间与宽度,用于触发激光器,加速电场与数据采集等,并能对这些时间进行扫描,还能将实验所用的各路脉冲时间存储记录到磁盘上。此装置安装在MINIM接口系统上,与瞬态波形记录仪等一起,都由中国科大近代物理系快电子学实验室研制。仪器的工作周期为 10 Hz ,此工作频率由PC机定时器产生。系统软件以C语言为主自行编写。

三、初步测试结果

图2所示是我们测试铝标样所得到的铝正离子的飞行时间质谱图,未用前置放大器,是以Tektrouix 2230型100MHz数字存贮示波器记录的单次脉冲信号。测试时的激光能量密度约为 10^8 W/cm^2 ;总加速电压1000V,其中作用于第二加速区的是875V;离子静电透镜上所加的电压是300V。为了保证产生的离子能全部进入加速区,实验中加上了-10V的导入电场。检测时加在每片微通道板上的电压各为900V。

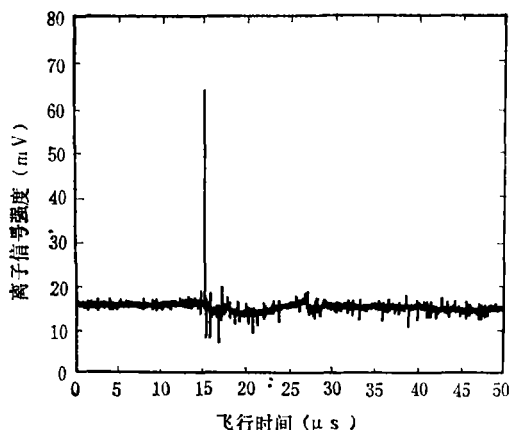


图2 铝标样的飞行时间质谱图

由图可以看出:尽管这仅是单次脉冲所得到的信号,但所记录的质谱图已具有较高的信噪比。从谱图中的信号离子峰宽可以看出,尽管还有待于进一步调试与改进,仪器目前已具

有较高的质谱分辨率。实验中,我们也曾尝试检测铝的负离子质谱,但结果却只记录到电子的信号,而得不到 Al^- 的信号。这说明由激光作用产生的铝负离子极不稳定,在被加速前即已失去了所带的负电荷。

四、展望

目前仪器刚初步建成,调试与实验也刚刚开始。我们已对仪器的各项参数进行了微机模拟计算^[8],将据此对仪器进行改进与完善,以进一步提高其质谱分辨率,并将装备具有国际最新水平的100MHz的瞬态波形记录仪。今后,我们还拟用扩束聚焦系统把激光作用的光点缩小到微米数量级,并装备微机控制的三维扫描样品架,用来对样品进行微区激光质谱分析。随着工作的进一步开展与完善,脉冲激光离子源飞行时间质谱计不仅将运用于基础化学研究,而且在新型材料,生物,地质,半导体器件,高分子材料,环境监测等领域的分析研究方面,也具有十分诱人的应用前景。

参考文献

- 1 Fenner N C, Daly N R. Rev. Sci. Instrum., 1966, 37:1068
- 2 赵善楷. 私人通信.
- 3 李文莹,黄荣彬,周牧易,郑兰荪. 质谱学报,待发表.

(上接第82页)

SAMPLE: SAP29

THE POSSIBLE STRUCTURAL UNITS

GRADE	STRUCTURAL UNITS
*** 5	AR-NO2
*** 7	C-CL
*** 5	AROMATIC COMPOUNDS
*** 5	-C(=O)-COO- OR AR-COO-
*** 5	-N-NO2
*** 4	VCH-OH
*** 4	-OH GENERAL
*** 4	-POOH
*** 4	SI-H

图2 对硝基氯苯结构基团推断结果

S为基团特征峰的个数

T_i 为基团第*i*个特征峰的强度等级

TO_i 为样品光谱在相应的波数范围内的峰强等级

匹配比较后的中选者,按相似性得分的高低进行排队,最后打印出若干种可能的结构基团的化学结构式及其相似性得分。整个解析过程的时间平均在4分钟以内。图2是对硝基氯苯($\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$)结构基团推断结果的打印格式。

参考文献

- 1 胡鑫尧,孙扬名,王心枢. 计算机在分析化学中的应用. 北京,清华大学出版社,1982.
- 2 中华人民共和国卫生部药典委员会. 药品红外光谱集, p1-2. 1985.

ABSTRACTS

▲Progress of Glow Discharge Mass Spectrometers// Zhu Dachang (Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

The progress and changes in structures of glow discharge mass spectrometers from historical prototype to modern commercial instruments are reviewed in detail. The prospects of this type of instrumental analysis are discussed.

▲Development and Current Status of Infrared Spectrophotometers// Wang Guorong (Shanghai Analytical Instrument Factory, Shanghai, 200233)

This article presents a general review of the development of infrared spectrophotometers. The technical levels of foreign instruments are evaluated, using typical products of primary manufacturers as examples. The progress and trends of development of Fourier transform infrared spectrophotometers in recent years in the aspects of interferometer performance, rapid scanning KBr beam splitter, spatial double beam technology, sources, power of resolution etc are introduced emphatically. A brief description of the foreign IR market is included. The development and current status of IR spectrophotometers in China are described in detail. Proposals for questions to be settled are presented.

▲Pulsed Laser Probe Time-of-Flight Mass Spectrometer//Zheng Lansun, Huang Longbin, Wang Guangguo, Li Wenying, Zhuang Mazhan, Zhou MUYI (Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

A pulsed laser probe time-of-flight mass spectrometer has been built in this laboratory. The instrument uses Nd^{3+} : YAG pulsed laser to vaporize and ionize the surface of small solid samples. The molecular ions produced are analyzed in a time-of-flight mass spectrometer. The basic principle, advantages, configuration as well as original experimental results of the instrument are described.

▲Design of a Microcomputer-Controlled Rapid Ion Analyzer//Gao Dunyue, Yang Linchu, Feng Qilong, Sun Qingren (Automatic Institute, East China University of Chemical Technology, Shanghai, 200237), Yuan Pujun, Liu Yi'an (Jiangsu Electroanalytical Instrument Factory, Taixian, 225500)

The principle, construction and software of a rapid ion analyzer are reported. Based on ion selective electrode, the analyzer can determine ions of K^+ , Na^+ , Cl^- , Cu^{2+} etc in human blood and urine. The quantitative determination is performed automatically with a disposable test card transducer under control of a microprocessor. Electrode calibration and measurement can be accomplished simultaneously for each test. The accuracy of the method is analyzed. The relative errors of two data channels are both less than 1%.

▲ A Combined System of Gas Chromatograph and Silica-Furnace (III) Atomic Absorption Spectrophotometer and Its Performance//Bai Wenmin, Wang Yi, Liu Yanhui (Analytical Center, Department of Chemistry, Qinghua University, Beijing, 100084)

This paper presents a combined system of gas chromatograph and silica-furnace(III) atomic absorption spectrophotometer. Its main performances are studied and tested with tetraethyl lead solution under selected conditions. The linearity is maintained over the range of 0-8ng. The detection limit is 3.8×10^{-12} g/sec. The RSD for analyzing synthetic samples is 3.31-4.12% and the recovery is 94.6-104%.

▲ High Purity Argon Analyzer//Wang Qinghai, Zhu Daoqian, Zhang Lairon, Liu Yumin, Zhou Liangmo (Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian, 116012)