

双电场飞行时间质谱计的质量分辨 与脉冲激光离子源飞行时间质谱计的设计*

李文莹 黄荣彬 郑兰荪**
(厦门大学化学系)

[摘要]目前国内外的飞行时间质谱计,大多采用双电场加速的方式改善其质谱分辨率。本文通过较详尽的计算,讨论了双电场飞行时间质谱计中各参数对质谱分辨率的影响及其选择的方向,为飞行时间质谱计的设计与改进提供了依据。本文还介绍了在此基础上设计与建立的脉冲激光离子源飞行时间质谱计。

一、前 言

飞行时间质谱计自从四十年代末问世以来,就以其分析速度快、无质量限制、灵敏度高、结构简单等优点,而博得了科技工作者的广泛重视。但直至七十年代中期,由于激光技术与快电子技术的发展,才使得它成为激光光谱学、分析测试、化合物与同位素分离的主要工具之一,成为国际上许多化学与物理实验室内普遍装备的研究装置。我国自从八十年代初由中国科学院科学仪器厂研制出第一台飞行时间质谱计以来,发展也很迅速。

然而,与其他质谱仪器相比,飞行时间质谱计的质谱分辨率较低,正是这一弱点限制了它的应用。1955年 Willy 和 McLaren 提出了双电场延迟加速的方法^[1],较大地提高了质量分辨,目前仍为绝大多数飞行时间质谱计所采用。而对其中各参数的选择,过去却主要凭经验进行,缺乏理论上的计算与探讨。本文对此进行了较为详尽的计算、分析与讨论,由此得出的结论,将作为设计与改进飞行时间质谱计的理论依据,并将介绍据此建立起来的脉冲激光离子源飞行时间质谱计。

二、双电场飞行时间质谱计的参数及关系

1. 质量分辨率 M 定义为:质量为 M 的峰宽恰好等于 M 与 $M+1$ 谱峰的峰间距。 M 主要受两个因素的限制:离子加速前的初始空间分布与能量分布,故相应应有 M_s 和 M_e 。

2. 离子的初始空间分布,是指其在飞行轴向上的分布 Δs ,由激光束或电子枪的直径决定;离子的初始动能也指其在轴向上的分量 U_0 ,来源于离子的热能及碰撞所得的能量

1989年8月14日收

* 国家自然科学基金青年科学基金资助课题

** 联系人

等。离子的初速 $v_0 = \pm \sqrt{2U_0/m}$ 。

3. 图 1 是双电场飞行时间质谱计的示意图。三块电极板构成了两个加速区, 宽度分别为 S_m 与 d , 电场为 E_s 和 E_d , 加速电压分别是 $V_s = S_m E_s$ 、 $V_d = d E_d$, 总加速电压 $V = V_s + V_d$ 。离子自由漂移的无场区长 D 。加速前的离子都位于第一加速区, 其位置坐标 s 以中间电极为原点, 离子在该加速区中点 $s_0 = S_m/2$ 处的密度最高。

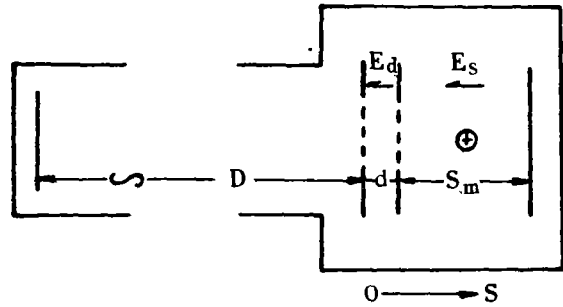


图 1 双电场飞行时间质谱计示意图

4. 在讨论双电场加速时, 我们引入一个极为重要的参数 k :

$$k = (sE_s + dE_d)/sE_s \tag{1}$$

当 $s = s_0$ 时

$$k_0 = (V_s/2 + V_d)/(V_s/2)$$

所以 $k_0 > 1$ 。由此:

$$V_s = 2V_d/(k_0 - 1) \tag{2}$$

$$= 2V(k_0 + 1) \tag{3}$$

可见 k_0 可用来描述两级加速电压间的比例关系。

5. 起始位置在 s 处的离子所获之能量为:

$$U_s = qsE_s + qdE_d \tag{4}$$

$$U_0 = q(V_s + V_d/2) \tag{5}$$

$$= qk_0V/(k_0 + 1)$$

6. 离子的飞行时间记作 $T(v_0, s, m)$, v_0 的符号表示离子初速与 E_s 的相对方向。由于 T 总是与离子质量的开方成正比, 所以令:

$$T(v_0, s, m) = \sqrt{mt}(v_0, s) \tag{6}$$

$$\text{则 } t(0, s) = \frac{1}{(2U_0)^{1/2}} \left[2k^{1/2}s + \frac{2k^{1/2}}{k^{1/2} + 1}d + D \right] \tag{7}$$

$$\left[\frac{dt(0, s)}{ds} \right] = \frac{1}{(2U_0)^{1/2}} \left[k^{1/2} - \frac{D}{2ks} - \frac{1}{k^{1/2} + 1} \frac{d}{s} \right] \tag{8}$$

$$\left[\frac{d^2t(o,s)}{ds} \right] = \frac{1}{(2U_0)^{1/2}} \cdot \frac{1}{2s} \left[-k^{1/2} + \frac{3D}{2k^2s} + \frac{k^{3/2} - 1}{k^2 - k} \cdot \frac{d}{s} \right] \quad (9)$$

7. 若 $(dt/ds)_{s_0} = 0$, 则:

$$d/s_0 = (k_0^{1/2} + 1)(k_0^{1/2} - D/2k_0s_0) \quad (10)$$

此处的 k_0 记作 k_{oe} .

若 $(dt^2/ds^2)_{s_0} = 0$, 则:

$$k_0^{1/2} = \frac{3D}{2k_0^2s} + \frac{k_0^{3/2} - 1}{k_0^2 - k_0} \cdot \frac{d}{s} \quad (11)$$

此处的 k_0 记作 k_{oe} .

当 $k_0 = k_{oe} = k_{oe}$ 时, 由以上二式得:

$$D/s_0 = 2k_0(k_0 + k_0^{1/2}) / (k_0 + k_0^{1/2} - 2) \quad (12)$$

$$\begin{aligned} d/s_0 &= (k_0 - 3)D/2s_0k_0 \\ &= (k_0 - 3)(k_0 + k_0^{1/2})/s_0(k_0 + k_0^{1/2} - 2) \end{aligned} \quad (13)$$

8. 由式(6)及 M 的定义, 有:

$$\sqrt{M+1} \cdot t - \sqrt{m} \cdot t = \sqrt{m} \cdot \Delta t$$

这里 $\sqrt{m} \cdot \Delta t$ 是峰宽。可推得:

$$M = [(\Delta t/t)^2 + 2\Delta t/t]^{-1}$$

通常 $t \gg \Delta t$, 所以:

$$M \approx t/2\Delta t \quad (14)$$

同样有:

$$M_1 \approx t/2\Delta t_1 \quad (15)$$

$$M_2 \approx t/2\Delta t_2 \quad (16)$$

由

$$\Delta t = t_1 + t_2$$

可得

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \quad (17)$$

三、无延迟加速时的质量分辨

(一)空间分辨 M_s

离子在 s_0 附近 Δs 区域内的初始空间分布造成的相同质量离子的飞行时间差 ΔT , 与 $T(o, s_0)$, $T(o, s_0 + \Delta s/2)$ 和 $T(o, s_0 - \Delta s/2)$ 有关。由泰勒公式:

$$T\left(o, s_0 + \frac{\Delta s}{2}\right) - T(o, s_0) \approx \left(\frac{dT}{ds}\right)_{s_0} \frac{\Delta s}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2T}{ds^2}\right)_{s_0} \left(\frac{\Delta s}{2}\right)^2 \quad (18)$$

$$T\left(0, s_0 - \frac{\Delta s}{2}\right) - T(0, s_0) \approx - \left(\frac{dT}{ds}\right)_{s_0} \frac{\Delta s}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2T}{ds^2}\right)_{s_0} \left(\frac{\Delta s}{2}\right)^2 \quad (19)$$

1. 显然, 当 $(dt/ds)_{s_0} = 0, (d^2t/ds^2)_{s_0} = 0$ 时, 可获得最佳的空间聚焦, 由(12)、(13)式可求得各参数间的关系。这时 $T(s)$ 在较大区域内几乎与 s 无关, 在 Δs 较大时仍有较高的 M_s , 但此时 M_s 太差, 只适用于 U_0 很小而 Δs 较大的场合。

2. 另一空间聚焦条件是 $(dt/ds)_{s_0} = 0$, 各参数关系由(10)式确定。由于此时 $T(s_0)$ 为极值, $T(s_0 \pm \Delta s/2)$ 与 $T(s_0)$ 间的时间差反而最大。即:

$$\Delta T_s = |T(0, s_0 + \Delta s/2) - T(0, s_0)|$$

由(7)、(9)、(10)、(15)、(18)各式:

$$M_s = 16 \left(\frac{s_0}{\Delta s_0}\right)^2 k_0 \frac{D(k_0 + 1) + 2dk_0}{| -D(k_0 - 3) + 2dk_0 |} \quad (20)$$

当 $k_0 \leq 3$ 时, M_s 很小; 当 k_0 由 3 增至 $3D/(D-2d)$ 时, M_s 上升很快; k_0 大于 $3D/(D-2d)$ 后, M_s 上升趋缓; 当 $k_0 \geq 3D/(D-2d)$ 时,

$$M_s \approx 16k_0(s_0/\Delta s_0)^2 \quad (21)$$

3. 考虑到 M_s 最佳时 M 不一定理想, 还需要考虑非空间聚焦时的情况。此时

$$\Delta T_s = |T(0, s_0 + \Delta s/2) - T(0, s_0 - \Delta s/2)|$$

仅考虑(18)、(19)式中的首项, 由(10)、(11)、(15)式:

$$M_s = \left(\frac{s_0}{\Delta s}\right) k_0 \frac{D + 2k_0^{1/2}s_0 + [2k_0^{1/2}/(k_0^{1/2} + 1)]d}{|D - 2k_0^{3/2}s_0 + [2k_0/(k_0^{1/2} + 1)]d|} \quad (22)$$

由于这时 M_s 随 k_0 上升而下降, 我们只考虑 $k_0 < k_m$ 时的情况, 此时分母绝对号内的值为正, 显然较大之 s_0 有利。而在 D, s_0, d 固定时, 增加 k_0 可提高 M_s 。

(二)能量分辨 M_s

ΔT_s 是不同初始能量与速度方向的离子的飞行时间差。一般取决于 $T(-v_0, s_0)$ 和 $T(v_0, s_0)$, 两者之差称为回程时间 T_r 。

$$\begin{aligned} T_r &= T(-v_0, s_0) - T(v_0, s_0) = 2v_0m/qE_0 \\ &= 2(k_0 + 1)s_0 \sqrt{2U_0m}/qV \end{aligned} \quad (23)$$

$$t_r = T_r / \sqrt{m} = 2(k_0 + 1)s_0 \sqrt{2U_0}/qV \quad (24)$$

因 $\Delta T_s = T_r$, 由(7)、(16)和(20)式, 得

$$M_s = \frac{1}{8} (qV/U_0)^{1/2} (k_0^2 + k_0)^{-1/2} \left(\frac{D}{s_0} + 2k_0^{1/2} + \frac{2k^{1/2}}{k^{1/2} + 1} \cdot \frac{d}{s_0} \right) \quad (25)$$

1. 在 $(dT/ds)_{s_0} = (d^2T/ds^2)_{s_0} = 0$ 的第一种空间聚焦条件下, 由(12)、(13)和(25)式得:

$$M_s = \frac{1}{4} (qV/U_0)^{1/2} \left[\left(\frac{k_0}{k_0 + 1} \right)^{1/2} \left(\frac{2k_0^{1/2} + 3}{k_0^{1/2} + 2} + \frac{1}{k_0^{1/2}} \right) \right] \quad (26)$$

当 $k_0 \gg 1$ 时, $M_s = (qV/4U_0)^{1/2}$ 。

2. 在 $(dT/ds)_{s_0} = 0$ 的第二种空间聚焦条件下, 由(10)、(25)式:

$$M_s = \frac{1}{4} (qV/U_0)^{1/2} \left[(k_0 + 1)^{1/2} - (k_0 + 1)^{-1/2} \cdot \frac{k_0^{1/2} - 1}{k_0^{1/2} + 1} \cdot \frac{d}{s_0} \right] \quad (27)$$

因此, k_0 增大和 d/s_0 减小都对 M_s 有利。由(10)式可知, 这将使 D 增大。由于 $d > 0$, 所以 $D/s_0 < 2k^{3/2}$, 但在此条件下尽量增大 D/s_0 , 即可使 d/s_0 下降。

3. 在非空间聚焦条件下, 由(25)式可以看出, 较大的 D/s_0 、 d/s_0 均对 M_s 有利, 而 k_0 的增大将使 M_s 下降。

(三) 质量总分辨率 M

由(22)和(25)式可知, 在用单电场加速时 ($k_0 = 1, d = 0$), 在通常 D/s_0 较大的情况下, M_s 较低, M_d 较高:

$$M_s = (s_0/\Delta s) [(D + 2s_0)/(D - 2s_0)] \quad (28)$$

$$M_d = \frac{1}{8} (qV/2U_0)^{1/2} (D/s_0 + 2) \quad (29)$$

因此采用双电场加速主要在于提高 M_s , 但却使得 M_d 变差, 这在离子初始能量分布不大, 如对气态样品以激光电离的情况下是合算的, 这时 M 主要由 M_s 所决定。

1. 由(12)、(13)式所确定的第一种空间聚焦条件的 M_s 很高, 充分利用了双电场加速对 M_s 的贡献, 但这时 M_d 太差, 所以对一般系统不适用。

2. 在由(10)式所确定的第二种空间聚焦条件下, 可以选用尽量大的 k_0 、 $s_0/\Delta s$ 和 D/s_0 , 以在取得较高的 M_s 时也有尽可能好的 M_d 。

3. 当 U_0 较大时, M_d 成为决定因素。这时不能采用空间聚焦条件, 而应在较大的 $s_0/\Delta s$ 的前提下, 适当提高 D/s_0 , 以使 M_s 与 M_d 都较理想。在设计系统时, 应先选择适当的 S_m ($s_0 > \Delta s$)、 d ($d > s_0$) 和较大之 D ($D/s_0 > 200$)。 D 、 d 、 S_m 初定后, 由(10)式求出此时之 k_{0s} , 在 $k_0 < k_{0s}$ 范围内算出 M_s 、 M_d 和 M 对应于 k_0 的函数曲线, 得到 M_{max} 及所对应的 k_0 。如果在这点上 $M_s \gg M_d$, 则加大 D/s_0 可使 M_{max} 有所提高。当然, 提高 V , 降低 Δs 和 U_0 都可直接改善 M , 但这些都易受到实际条件的限制。

四、延迟加速时的质量分辨

由前已知, 加速电场由单场至双场, M_s 可大大提高, 而 M_d 却变差了。改善 M_d 的方法是采用延迟加速的技术, 即让离子从进入加速区至开始加速有一个可调整的时间差 τ , 当然这要求加速电场是脉冲的。对于激光等离子体等初始能量大的体系, 这一措施尤为必要。

(一) M_s

延迟加速一般不影响 M_s , 由于它要求 $(dT/ds)_s < 0$, 所以可以用(22)式来估算 M_s 。

(二)M.

1. 如前所述,无延迟加速时 ΔT 取决于 $T(o, s_0)$ 和 $T(\pm v_0, s_0)$, 因此延迟加速的目的在于让离子在加速前先在第一加速区内自由漂移一定的距离,使得初速为 $-v_0$ 和 $+v_0$ 的离子在加速时得到不同的能量,而具有相同的飞行时间(此后的飞行时间 T 都以电场开始加速时为基准)。

从图 2 可以看出:在延迟时间 τ 内,位于 s_0 处初速为 v_0 与 $-v_0$ 的离子分别移动了 $v_0\tau$ 与 $-v_0\tau$ 到达 s_1 和 s_2 , τ 的作用在于使 $T(v_0, s_1)$ 和 $T(-v_0, s_2)$ 相等。设 $T(o, s_1)$ 和 $T(o, s_2)$ 两点的斜率为 X_{12} , 则有:

$$\tau v_0 = -T_1 / 2X_{12} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \tau &= -T_1 / 2v_0 X_{12} \\ &= -m / qE_s X_{12} \quad (31) \end{aligned}$$

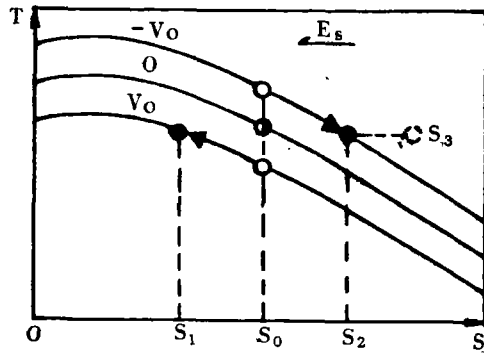


图 2 延迟加速时离子的飞行时间与初始位置的关系

因为 $\tau > 0$, 所以必然:

$$X_{12} < 0 \quad (32)$$

对比 (dT/ds) , 可知 X_{12} 与 \sqrt{m} 成正比, 令 $x_{12} = X_{12} / \sqrt{m}$, 且:

$$t_p = - (qE_s x_{12})^{-1} \quad (33)$$

$$\tau = \sqrt{m} t_p \quad (34)$$

各参数确定后, t_p 为一常数, τ 随 \sqrt{m} 而变。

2. τ 的实际计算比较困难。如果借助计算机, 可以根据已知的 U_0 等, 尝试不同的 δs , ($\delta s = s_2 - s_0 = s_0 - s_1$), 使得最终 ΔT 趋于零。这样通过反复大量的计算, 可以最终找出最合理的 δs , 并由此计算出 τ 。但当 $T(s)$ 函数曲线在 s_1 至 s_2 间的一阶导数变化不大时, 则可取:

$$x_{12} \approx [dt(o, s) / ds]_o \quad (35)$$

所以 $(dt/ds)_o$ 也须小于零。我们已知 $(dt/ds)_o$ 值越小对 M 越有利, 但太小又会使 τ 太大, 而对 M 不利。因为: (1) 受 $\tau v_0 < s_0$ 的限制, 当 U_0 较大时, 离子在加速前就会脱离加速区或打到电极上, 使得不同质量的离子的收集效率不等; (2) $T(s)$ 的一阶导数不可能在较大范围内保持一致, 所以 τv 增大会使得 ΔT 变大。

由图 2 可看出: 加上电场 E_s 后, 已移至 s_2 的初速为 $-v_0$ 的离子将仍沿其初始速度方向移动至 s_3 , 直至速度降为零, 之后的飞行时间为 $T(o, s_3)$ 。其中 $s_2 - s_1 = \tau v_0$, $s_3 - s_2 = U_0 / qE_s$ 。由于 $s_3 - s_0 = (s_3 - s_2) + (s_2 - s_0) < s_0$, 所以希望:

$$rv_0 + U_0/qE_0 < s_0 \quad (36)$$

$$\text{即} \quad (dt/ds)_{s_0} \approx x_{12} > - [qV/(k_0 + 1) \sqrt{2U_0} - \sqrt{U_0/2}]^{-1} \quad (37)$$

k_0 越大则不等式右边的值越小。

3. 由上节讨论, 已知要实现延迟加速时 $(dt/ds)_{s_0}$ 必须小于零, 所以必须避开两种空间聚焦条件。一般还要求 $(d^2T/ds^2)_{s_0} = 0$ 。这样, 由(8)、(9)式可得:

$$d/s_0 > (k_0^{1/2} + 1)(k_0^{1/2} - D/2k_0s_0) \quad (38)$$

$$d/s_0 < D(k_0 - 3)/2s_0k_0 \quad (39)$$

在以上两式中:

(1) 当 $k_0 = 3$ 时, 则要求 $k_0^{1/2} - D/2s_0k_0 = 0, d = 0$, 所以 $D/s_0 = 6\sqrt{3}$, 这正是第一种空间聚焦条件, 不宜采用。

(2) 当 $k_0 < 3$ 时, 当 $(d^2T/ds^2)_{s_0} > 0$ 时还可保持 $(dT/ds)_{s_0} < 0$, 但 k_0 太小, M_s 将很差, 一般也不宜采用。

(3) 当 $3 < k_0 < (D/2s_0)^{2/3}$ 时, 可以保证 $(dT/ds)_{s_0} < 0$, 为避开第一种空间聚焦条件, d/s_0 应较小, 且使用 $D/s_0 \gg 6\sqrt{3}$, 因此通常取 $3 < k_{\infty} < k_{\infty}$ 。

(4) 因为 $(dT/ds) < 0$, 且 E_0 与 $-v_0$ 的方向相反, 所以 $T(o, s_0)$ 与 $T(\pm v_0, s_0)$ 间的时间差并不相等, 即

$$T(-v_0, s_0) - T(o, s_0) < \frac{1}{2}T_r$$

所以

$$T(v_0, s_1) = T(-v_0, s_2) < T(o, s_0)$$

这样延迟调节后的 ΔT_s 应取:

$$\Delta T_s = T(o, s_0) - T(-v_0, s_2)$$

如前所述, 初速为 $-v_0$ 的离子在加速后先从 s_2 移至 s_3 , 直至其动能为零, 这段时间就是 $T_r/2$, 所以:

$$\begin{aligned} \Delta T_s &= (s_3 - s_0)X_{03} - \frac{1}{2}T_r \\ &= (s_2 - s_0)X_{03} - \frac{1}{2}T_r + (s_3 - s_2)X_{03} \\ &= \frac{1}{2}T_r(X_{03}/X_{12} - 1) + (-X_{03})U_0/qE_0 \end{aligned} \quad (40)$$

由于一般 $(d^2T/ds^2)_{s_0}$ 的绝对值较小, 所以:

$$X_{03} \approx X_{12} = (dT/ds)_{s_0} \quad (41)$$

$$\Delta T_s \approx (U_0/qE_0)[1 - (dT/ds)_{s_0}] \quad (42)$$

由(16)式:

$$M_s = \frac{qV}{U_0} \cdot \frac{1}{2(k_0 + 1)s_0} \cdot \frac{t(o, s_0)}{-(dt/ds)_{s_0}}$$

$$= \frac{qV}{U_0} \cdot \frac{1}{k_0 + 1} \cdot \frac{k_0^{1/2} + D/2s_0 + dk_c^{1/2}/s_0(k_0^{1/2} + 1)}{-k_0^{1/2} + D/2s_0k_0 + d/s_0(k_0^{1/2} + 1)} \quad (43)$$

由此式:

(1) 当 $3 < k_0 < k_{os}$ 时, $(d^2T/ds^2)_{s_0} > 0$, 所以:

$$|X_{os}| < |(dt/ds)_{s_0}|$$

因此在 k_{os} 附近 M_s 有一极大值, k_0 减小时, M_s 也将缓慢减小。

(2) 当 $k_{os} < k_0 < k_{oc}$ 时, $(d^2t/ds^2)_{s_0} < 0$, 所以:

$$|X_{os}| > |(dt/ds)_{s_0}|$$

随着 k_0 的增大, M_s 也将减小, 当 k_0 增大至无法满足(37)式时, M_s 将急剧变小。

(三) 总质量分辨 M

图 3 显示了 M_s 、 M_c 、 M 与 k_0 的函数关系。由图 3 可以看出: 在 $3 < k_0 < k_{oc}$ 的范围内, M_s 随 k_0 的增长而上升, 而 M_c 则在 k_{oc} 附近有一极大峰, 由(17)式所给出的 M 在 k_{oc} 至 k_{os} 之间有一极大值 M_{max} 。由此, 改善质量分辨的方向应是:

1. 由于 M_s 和 M_c 在 k_{oc} 与 k_{os} 间的值都较大, 若能在避免 $k_{oc} = k_{os}$ 的基础上适当缩小 k_{oc} 与 k_{os} 间的差值(这将受到(37)式的限制), 则可望获得较佳之 M_{max} 。

2. 由于 $M_s \propto s_0/\Delta s$, $M_c \propto qV/U_0$,

尽量提高 $s_0/\Delta s$ 与 V/U_0 显然是极为有益的。

3. M_s 与 M_c 的表达式较为复杂, 但可以借助微机计算来选择恰当的参数:

(1) 当 s_0 、 V 、 Δs 、 U_0 确定后, 可先试取 $d/s_0 \approx 1$, $D/s_0 \approx 100$, 算出 M_{max} 及最佳的 M_s 、 M_c 和所对应的 k_0 。若此时的 $M_s \gg M_c$, 可调高 D 或 d (d 的影响很小); 反之, 则调低 D 或 d 。如两者相当, 说明所选的 D 和 d 已较合适。当然, $s_0/\Delta s$ 较低时应当尽量使 D/s_0 高些, 反之则减小 D/s_0 。

(2) s_0 的增大将明显地改善 M , 而且较小的 D/s_0 和 d/s_0 可相对地降低 V_s , 由于在总加速电压 V 中, 只有 V_s 必须是脉冲的, 所以较易制得质量较高的加速电源, D 、 d 的变化只能在 s_0 的限制下影响 M 。当然 s_0 太大的话, 即使是较小的 D/s_0 也会使系统变得十分庞

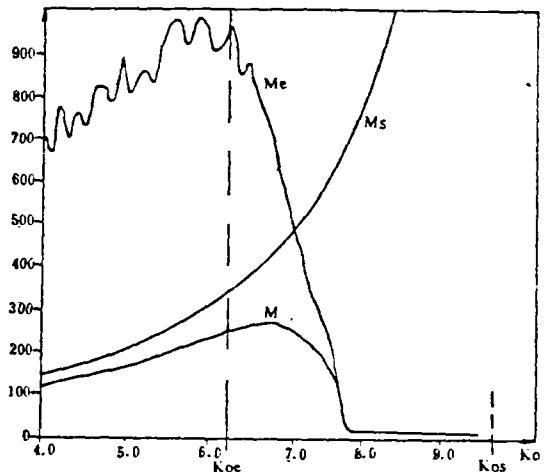


图 3 质量分辨与 k_0 函数关系

大。

(3) d 对 M 的影响很小,一般因制作方便而定,可使 $d/s_0 \approx 1$ 。但如成倍地增大 d/s_0 ,则即使 D/s_0 较小,也能够获得较佳的 M 。

(4) 对于 $s_0, d, D, V, \Delta s, U_0$ 等参数均已确定的系统,也需计算在 $k_{\infty} < k_0 < k_{\infty}$ 范围内, M_1, M_2 和 M 的值,求出 M_{\max} 及所对应的 k_0 。由(3)式求出应取的 V_1 和 V_2 ,由(34)式等算出应取的 τ 。这样就可估计出在这些条件下质谱计所能达到的最佳质谱分辨率。

五、激光离子源飞行时间质谱计的研制与实验

本实验室刚建立起来的脉冲激光离子源飞行时间质谱计即是在以上计算与考虑的基础上设计的,用于对固体样品进行激光等离子体质谱分析。图 4 是该装置的基本构型。如图所示:样品架位于加速区外,以保证加速电场的均匀性。我们在样品与加速电极间还加了一片中心为圆孔的电极,用于对进入加速区的激光等离子体聚焦,以缩小其初始的能量与空间分布(U_0 和 Δs)。仪器的 $k_{\infty} = 6.2, k_{\infty} = 9.6$,应取的加速延迟时间 $\tau = 0.298 \sqrt{m}$ (μs)。关于该仪器的详细介绍见另文^[2]。据计算,它的质量分辨 M 能达到 270(激光打到样品表面的光点直径即 $\Delta s = 1\text{mm}$,激光等离子体初始能量的轴向分量 U_0 估计为 2eV ,未考虑加速前的聚焦作用)。由于一般讲的分辨率仅指半峰宽,如果以此定义,实际能达到的质谱分辨率还要高得多。

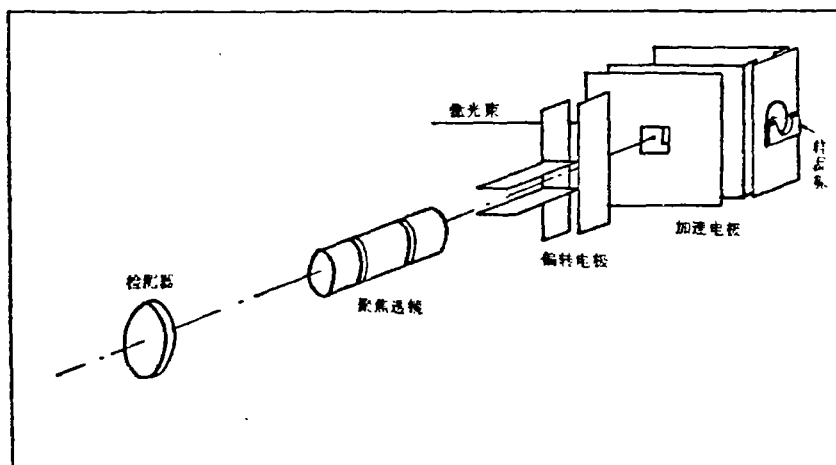


图 4 脉冲激光离子源飞行时间质谱计构型图

图 5 显示了该仪器在初步调试时所得到的标准铝样品的飞行时间质谱图。实验时的激光功率密度约为 $10^9 \text{W}/\text{cm}^2$,离子信号以两极微通道极检测,其输出未经前置放大直接以 100MHz 数字存储示波器记录。由图 5 可以看出:该仪器已具有较高的质量分辨,将根据调试和计算结果继续加以改进和完善。

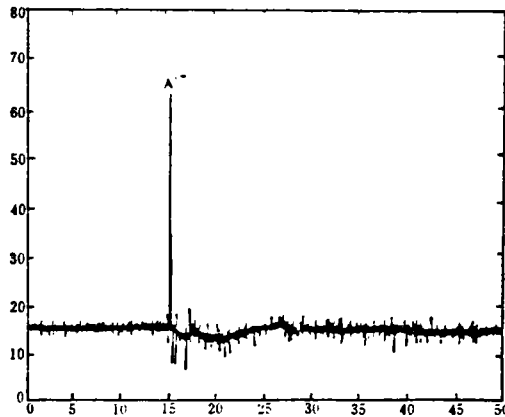


图5 铝样品的激光飞行时间质谱图

参 考 文 献

- [1] W. C. Willy and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, **28**(12), 1150(1955)
- [2] 郑兰荪等,《分析仪器》,(2), 12(1990)

Mass Resolution of Double-Field Time-of-Flight Mass Spectrometer and the Design of a Pulsed Laser Probe Time-of-Flight Mass Spectrometer

Li Wenyin Huang Rongbin Zheng Lansun
(Department of Chemistry, Xiamen University)

Received 14, Aug. 1989

Abstract

Most of the time-of-flight mass spectrometers in the world are still based on Willy-McLaren double-field design. Choice of the parameters, however, basically depends on experiences. In this paper, we try to solve this problem by detailed calculations and discussions, and to provide a theoretical background for the designs and improvements of time-of-flight mass spectrometers. Based on these considerations, a pulsed laser probe time-of-flight mass spectrometer has been built. The configuration and the preliminary experiment will also be briefly introduced in this paper.