

一组四极质谱计的高压力特性

康 小 录

(兰州物理研究所)

内容提要:着重给出了一组四极质谱计在高压力范围的工作特性。选用了四种不同长度的圆杆四级滤质器进行研究。所选圆杆四级滤质器的场半径均为2.744mm,场长度分别为30mm、50mm、80mm、140mm。所有四极质谱计都采用尼尔型离子源,离子检测器采用法拉第筒,并且在相同的条件下进行研究。实验结果表明:仪器的线性与滤质器的几何长度、工作频率以及离子进入滤质器的轴向能量有关。分析实验结果认为:滤质器中的离子与离子或分子的碰撞损失效应是决定四极滤质器线性的主要因素。同时还研究了离子进入滤质器时的能量分散对仪器分辨本领的影响,给出了高压力四极质谱计设计的一条有效途径。

主题词:四极质谱计、分压测量。

四级质谱计以其小型轻便、分辨本领及灵敏度高、价格低等优势几乎占据了整个真空残气分析领域⁽¹⁾。随着四极质谱计应用面的不断扩展,它在高压力下(对真空质谱而言,这里的高压力指的是 10^{-2} Pa以上的压力范围)的特性已引起人们的普遍注意^(2~3~4)。改善四极质谱计的高压力性能,使其能在较高压力下进行有效测量已成为扩大四极质谱计应用领域的一项很有意义的研究方向。

本文报导了一组四极质谱计在高压力范围的工作特性。研究结果对于改善四极质谱计的高压力特性,研制高压四极质谱计具有参考价值。

一、实验结果

图1是四极质谱计高压力性能测试系统的示意图。质谱计离子源和全压力规对称安置于圆柱形真空室的两侧,全压力规是经过校准了的。抽真空采用涡轮分子泵机组,气体通过进样针阀引入真空室。在没有特别注明的情况下,本文中使用的压力均指的是等效氮压力。

表1列出了所测试四极质谱计的基本情况。离子源均采用尼尔源,并使用 $\phi 0.11$ mm的线状铼钨丝作为阴极。2、3号仪器离子进入四极滤质器时的入口膜孔孔径分别为1.5mm和2.5mm,以考察离子的能量分散对仪器高压力性能的影响。4、5、6号仪器的工作频率分别为0.79MHz、2.07MHz

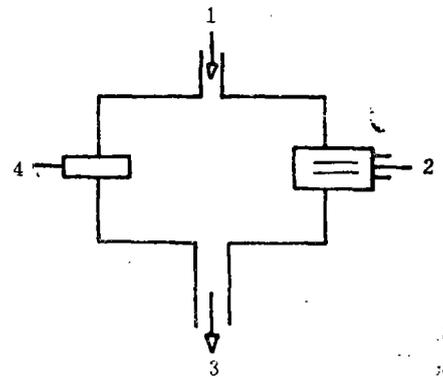


图1 四级质谱计高压力性能测试系统示意图

1—进样; 2—四极质谱计;
3—抽气; 4—全压力规

3.00 MHz, 其它条件都相同, 以考察仪器在不同工作频率下的高压力性能。1、2、4、7号仪器是在其它参数都相同的情况下, 考察分析场几何长度的大小对仪器高压力性能的影响。对2号仪器, 还研究了离子进入四极滤质器时的轴向能量的大小对仪器高压力性能的影响。

表1 仪器的基本情况一览表

序号	离子入口孔径(mm)	分析场半径(mm)	分析场长度(mm)	工作频率(MHz)
1	2.5	2.744	30	3.00
2	2.5	2.744	50	3.00
3	1.5	2.744	50	3.00
4	2.5	2.744	80	3.00
5	2.5	2.744	80	2.07
6	2.5	2.744	80	0.79
7	2.5	2.744	140	3.00

实验时, 将所要测试的四极质谱计安装于图1所示的实验系统上。首先将真空室抽至 10^{-4} Pa数量级, 然后通过进气针阀给真空室充入高纯氮气, 测试不同氮压力下仪器的氮离子流输出和分辨本领。

第一组实验是在2、3号仪器间进行的。尼尔源的工作参数分别为: 灯丝发射电流 $I_e = 0.5$ mA, 电离室电压 $V_1 = 7.5$ V, 聚焦极电压 $V_2 = -180$ V, 灯丝对电离室电压 $V_3 = 75$ V, 电子收集极电压 $V_4 = 12$ V。实验发现: 在其它条件都相同的情况下, 离子进入四级滤质器时的入口膜孔孔径较大时, 可以获得较高的灵敏度。但小膜孔($\phi 1.5$ mm)时仪器的分辨本领比大膜孔($\phi 2.5$ mm)可以提高30%。实验得到的氮离子流输出(质荷比为28的氮主峰 I_{28^+})随氮压力的变化情况(即 $I^+ - P$ 曲线)如图2。从中可以看出: 仪器的压力线性随离子进入四极滤质器时的入口膜孔孔径的减小稍有改善, 但改善不明显。

第二组实验是在4、5、6号仪器间进行的, 尼尔源的工作参数与第一组相同。以考察仪器在不同工作频率上的高压力性能。实验结果如图3。实验发现: 在其它条件都相同的情况下, 仪器的灵敏度随工作频率的提高而下降。较小的工作频率可以获得较好的高压力线性。但仪器的分辨本领有明显的下降。

第三组实验是在1、2、4、7号仪器间进行的, 尼尔源的工作参数与第一组相同。以考察不同分析场几何长度下四极滤质器的高压力特性。实验结果如图4。实验发现: 在其它条件都相同的情况下, 仪器的灵敏度随分析场几何长度的增大而下降。较短的分析场几何长度可以获得较好的高压力线性。但仪器的分辨本领有所下降。

第四组实验研究进入四极滤质器的离子的轴向能量对仪器高压力性能的影响, 选用2号仪器进行研究。尼尔源的工作参数与第一组相同, 离子进入四极滤质器时的轴向能量分别为5 eV、10 eV、15 eV, 实验结果如图5。结果表明: 较大的离子轴向入射能量可以获得较高的灵敏度和较好的高压力线性, 但降低了仪器的分辨本领。

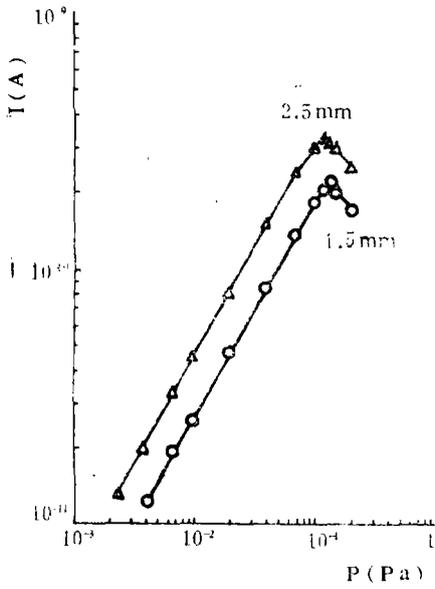


图2 不同离子入口膜孔的 I^+-P 曲线

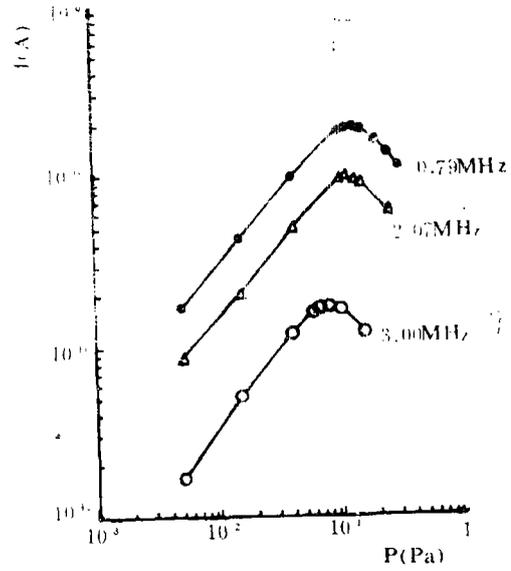


图3 不同工作频率的 I^+-P 曲线

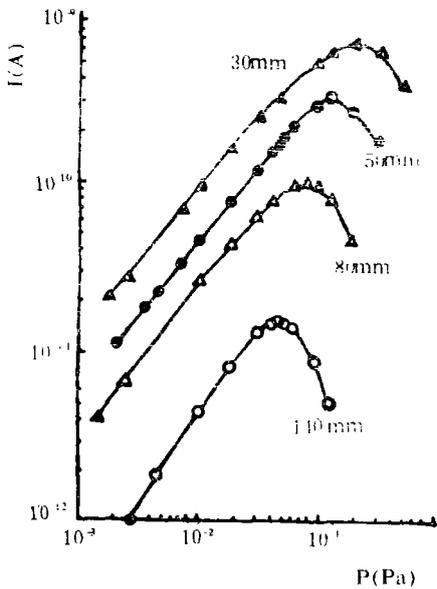


图4 不同分析场几何长度的 I^+-P 曲线

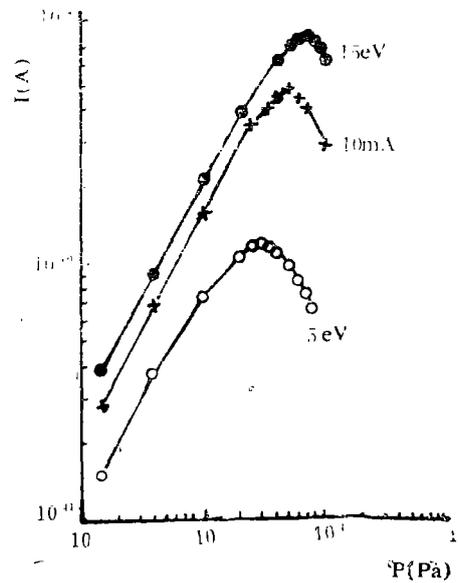


图5 不同离子轴向入射能量下的 I^+-P 曲线

二、分析与讨论

1. 离子进入四极滤质器时的能量分散对仪器高压力性能的影响

由于通常机械加工的困难,许多四极质谱计用圆柱面电极代替双曲面电极。用圆柱面代替双曲面后,只有在 $(4/5)r_0$ 的空间内能较好地满足双曲面电场,而极杆附近的电场畸变较为严重。稳定离子在该畸变场中运动时,会产生不稳定振荡,从而也限制了仪器的分辨本领。在圆杆的情况下,通过缩小离子入场区的入口膜孔孔径,即降低离子进入四极场

时的能量分散,使得离子在四极场中运动时更集中于场中心轴附近分布,可有效地提高仪器的分辨本领。

另一方面,由于用圆柱面代替双曲面产生的非四极场区的影响,使得四极滤质器的压力线性变坏。这是由于随着压力的升高,稳定离子与气体分子的碰撞频度加大,进入非四极场区的稳定离子增多。在双曲面场中本可恢复到稳定轨道上的离子,由于非四极场的存在,不能恢复到稳定轨道而无法通过四极场,从而使得仪器的工作提前偏离线性。在圆杆的情况下,缩小离子入口膜孔,即降低离子进入四极场时的能量分散,使得进入非四极场中的离子数目减少,可以适当地改善四极滤质器的高压力工作性能。但由于四极质谱计是一种按轨迹稳定性原理工作的质谱计,它的分析场属纯电强聚焦场。离子在场中的运动受到连续强聚焦力的作用,并由于离子的加速电压很低(约为10V左右),因而即使进入非四极场中的离子,在运动过程中大部分也会重新回到稳定轨道上来。这也就是实验中得到的仪器的压力线性随离子进入四极滤质器时的入口膜孔孔径的减小改善不明显的原因。

2. 稳定离子与离子或分子的碰撞对仪器高压力性能的影响

为了定性地考察碰撞现象对四极滤质器高压力性能的影响,我们假设稳定离子一旦与离子或分子发生碰撞就变为不稳定离子,即稳定离子与离子或分子的碰撞损失几率为 I 。考虑从离子源引出被分离的离子束的强度为 I^+ ,则在四极质谱计的离子收集极处测得的离子流强度 I_0^+ 可由下式给出:

$$I_0^+ = \exp(-L/\lambda_i) \quad (1)$$

式中, L 是离子在分析器中实际运动的平均路长; λ_i 是离子的平均自由程,它与压力 P 的关系为:

$$\lambda_i = C/P \quad (2)$$

式中, C 是在一定温度和单位压力下离子在气体中的平均自由程。

在离子源的线性范围,有:

$$I^+ = K'P \quad (3)$$

这里 K' 为常数,是单位压力下离子源引出的离子流。

综合式(1)、(2)、(3),可得到收集极处接收到的离子流强度:

$$I_0^+ = K'P \exp\left(-\frac{Lp}{C}\right) \quad (4)$$

将式(4)两边对 P 求导并令其等于零,可得到仪器输出离子流随压力变化规律的极值点 P_{max} (P_{max} 越大,仪器的线性越好):

$$P_{max} = C/L \quad (5)$$

由于离子在四极场的轨迹长度与其在四极场中的渡越周期数 n 成正比关系:

$$L = hn \quad (6)$$

式中, h 为常数, n 由下式给出^[6]

$$n = fl \sqrt{\frac{M}{2eE_z}} \quad (7)$$

式中, f 为高频电场频率; l 为四极杆长; E_z 为离子进入四极场的轴向能量。

综合式(5)、(6)、(7)可以得出 P_{max} 的近似表达式:

$$P_{\max} = \frac{C}{hfl} \sqrt{\frac{2eE_z}{m}} \quad (8)$$

上式表明：要改善仪器的压力线性，就必须在保证一定 n 即保证适当分辨本领的条件下，缩短四极杆长 l 、降低高频频率 f 、并尽可能地提高离子的轴向能量 E_z 。这正好与本文的实验结果相吻合。

三、小 结

通过对一组四极质谱计在较高压力下性能的实验研究和理论分析，可以得出以下结果：

1. 滤质器中稳定离子与离子或分子的碰撞损失是造成四极质谱计离子流输出与压力的关系偏离线性的主要原因。

2. 缩短四极杆长 l 、降低高频频率 f 、并尽可能地提高离子的轴向能量 E_z ，可以改善仪器的高压力性能，同时提高仪器的灵敏度，但降低了仪器的分辨本领。

3. 限制离子进入四极滤质器时的能量分散，可以提高仪器的分辨本领，但仪器的灵敏度有所下降，对仪器在高压下的线性改善不明显。

4. 可以通过缩短四极杆长、降低高频频率、提高离子的轴向能量以改善仪器的高压力性能，同时提高仪器的灵敏度。再通过限制离子进入四极滤质器时的能量分散，补偿分辨本领的下降。达到保证分辨本领和灵敏度基本不变的前提下，提高仪器的高压力线性。这将是高压四极质谱计设计的一条有效途径。

本文工作得到了胡炳森先生的指导，参考了刘蓉同志的部分工作，在此一并致谢！

参 考 文 献

- 1 Dawson P H. Quadrupole mass analyzers: performance, design and some recent applications. *Mass Spectrometry Reviews*, 1986; 5(1): 1
- 2 Dawson P H. The effect of collisions on ion motion in quadrupole fields. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1977; 24: 447
- 3 Dawson P H, Lambert C. High-pressure characteristics of the quadrupole ion trap. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1975; 12(4): 941
- 4 金懋昌, 陈志. 四级场质谱计临近上限的线性特性. *真空科学与技术*, 1990; 10(3): 151
- 5 Werner D E, Linssen A J. A study on the maximum tolerable pressure in a residual gas analyzer. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1974; 11(4): 843