

# 飞行时间质谱计测量结果的修正

李 宁, 金奇计

(清华大学电子工程系, 北京 100084)

(收稿日期 1999-09-17)

## CORRECTIONS OF TOF MASS SPECTROMETER MEASUREMENT RESULTS

Li Ning, Jin Qiji

(Electronics Engineering Department of Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract:** The novel Mini-TOF MS developed in Tsinghua university not only has a large mass range and a high analysis speed, but also realized good resolution in a small volume. A detection system plays an important role in the performance of TOF MS. There exist simultaneous ion arrival and dead time effects in the time-to-digital converter, which is used in the detection system. These effects cause data loss and spectrum distortion at high detection rate and greatly limit the linear range of the spectrometer. This paper discusses simultaneous ion arrival and dead time effects in detail, and gives an effective correction method to eliminate the bad influence caused by the two effects. After the correction, both the precision and the linear range of the spectrometer were largely improved. The result is satisfactory.

**Key words:** TOF MS, time-to-digital converter, dead time effects, linear range

**摘 要:** 清华大学研制的小型飞行时间质谱计(TOF MS)体积小,且具有质量范围宽,全谱分析快等优点,分辨率亦满足要求。检测系统对TOF MS的性能有很大影响。目前采用的时间-数字转换器(TDC)检测系统中存在“多个离子同时到达”和“死时间”效应,它们使TOF MS在大计数率下产生严重的数据丢失、谱图变形,给成分分析带来很大不便,还大大降低了系统的线性范围。讨论了多个离子同时到达和死时间效应的起因和危害,并提出了有效的修正方法。通过修正,在一定范围内消除了上述两种效应给TOF MS带来的负面影响。它不仅使测量的准确度大大提高,还有效地扩大了线性范围,结果令人满意。

**关键词:** 飞行时间质谱计 时间-数字转换器 死时间效应 线性范围

**中图分类号:** TP335 TH843 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7086(1999)04-0233-06

## 1 前言

小型飞行时间质谱计(TOF MS)目前采用的单粒子计数检测系统中存在“死时间”和“多个离子同时到达”效应。死时间效应是指:在运行过程中检测系统接收到一个离子后,要对接收到的信号进行处理,使得在一段时间内不能接受新的信号,这段时间称为“死时间”。死时间内到达的离子检测不到,这导致观察到的谱图变形。多个离子同时到达效应是指:单离子计数的

一个扫描周期中,当某一通道在某次扫描中出现多个离子到达的情况时,时间-数字转换器也只能在此通道加一个计数。这样此通道的记录数比实际到达的离子数少,谱图发生变形。以上两种效应的存在使得 TOFMS 在大检测率下产生严重的数据丢失,谱图严重失真,所以必须对以上两种效应作出正确的修正。

## 2 修正方法

修正过程的目的是从一个测量周期中每个通道记录数  $N_i$  计算实际到达的离子数  $N'_i$ 。设死时间长度等于一个通道宽度的  $D$  倍。 $k$  通道记录了一个脉冲。另一个脉冲到达于后面的一个通道  $j$ 。满足关系  $k < j < k + D - 1$ , 这个脉冲不会被记录。在一个“无延伸”系统中死时间不会受  $j$  通道内到达的脉冲的影响,而“延伸”系统的死时间内到达的脉冲延长。针对飞行时间质谱计的应用,这里主要讨论“无延伸”系统,而略去“延伸”系统的修正。

修正的精确形式与源发射几率函数  $S(n)$  有关。 $S(n)$  是某次扫描可检测的从源发射出的离子总数为  $n$  的概率, $n$  中包括由于同时到达和死时间效应丢失的离子。在绝大多数情况下  $S(n)$  可由泊松分布给出,此时修正公式简单。 $S(n)$  任意时,同样可得出修正。每周期内到达脉冲的平均数  $\bar{n}$  由下式

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^{\infty} nS(n)$$

设第  $i$  通道中“至少有一个离子到达”的几率为  $P_i$ , 而一个离子在此通道内到达的期望几率为  $p_i$ 。注意到  $i$  通道离子到达的平均数为  $\bar{n}P_i$ ,  $p_i$  与  $P_i$  的关系可用泊松分布给出

$$p_i = 1 - \exp(-\bar{n}P_i) \quad \text{或} \quad \bar{n}P_i = -\ln(1 - p_i) \quad (1)$$

无延伸系统中, $i$  通道被封锁的充要条件是  $i - D + 1$  到  $i - 1$  通道中有脉冲被记录。比例  $N_i/N$  表示有记录的几率,所以有

$$\frac{N_i}{N} = P_i \left[ 1 - \sum_{j=i-D+1}^{j=i-1} \frac{N_j}{N} \right] \quad \text{或} \quad p_i = \frac{N_i}{N - \sum_{j=i-D+1}^{j=i-1} N_j} \quad (2)$$

在此情况下,公式右侧只包含直接测出的通道记录值。并且,修正可以通过任意的顺序进行,也可以对某一部分数据进行。

修正的过程包括:用式(2)由  $N_i$  求出  $p_i$ ,再用式(1)求出  $\bar{n}P_i$ ,  $N\bar{n}P_i$  即为对  $N_i$  的修正。此修正是解析的,不需要高速的硬件,也不一定要实时进行,可以对任一已测得的谱进行修正

$$N'_i = N\bar{n}P_i \quad (3)$$

当  $S(n)$  不为泊松分布时,上面给出的简单公式不再适用。定义  $P(i, n)$  为在一个有  $n$  个脉冲发生的周期中通道  $i$  中有记录的几率。观测到的记录数  $N_i$  可表示为加权求和

$$N_i = N \sum_{n=1}^{\infty} S(n) P(i, n) \quad (4)$$

对于无延伸的情况,仍考虑  $r$  个脉冲在通道  $i$  内到达的情况。还要求其余  $n - r$  个不在此通道内到达,也不在第  $i - D + 1$  到  $i - 1$  个通道内产生记录。由此可以写出

$$P(i, n) = \sum_{r=1}^{i-n} C_r P_i [1 - P(i, n-r) - \sum_{j=i-D+1}^{j=i-1} P(j, n-r)] \quad (5)$$

将此式与式(4)联立可以从当前通道的记录数  $N_i$  推算出  $P_i$ 。这要求将前面通道计算出的  $P(i, n)$  序列存储下来。上面的公式是写成通用形式的, 一般计算  $P_i$  只用前两项( $r=1, 2$ )就可以了。每一步计算结束,  $P(i, n)$  值也随之计算出来并存储下来, 以备后面计算时用。

### 3 修正结果

图 1 是一个典型的被修正的谱图。可以看出除了较高的  $N_2$  峰外, 别的峰几乎没有什么变化。这种情况带有普遍性。对于本系统, 当峰高小于 700 cps

时, 修正结果与直接测量所得数据差异很小。当峰高小于 1 000 cps 时, 修正结果与测量所得相差不多(一般不到 10%)。随着峰高变高, 修正结果与直接测量所得数据差距越来越大。可以看出在大信号情况下, 由于  $N_2$  峰相对于其它的峰较高, 修正前峰高达到 3 000 cps 以上且有一

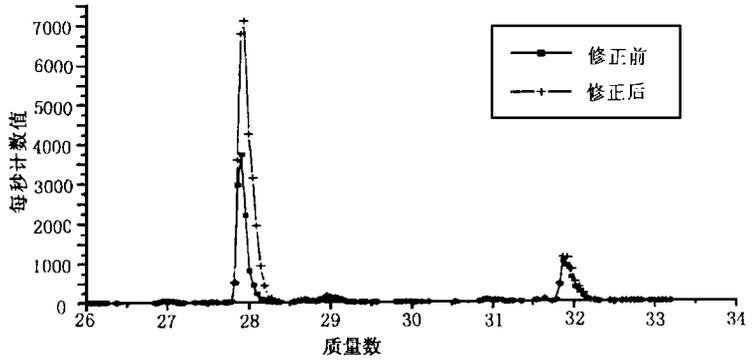


图 1 修正前与修正后谱图的对比

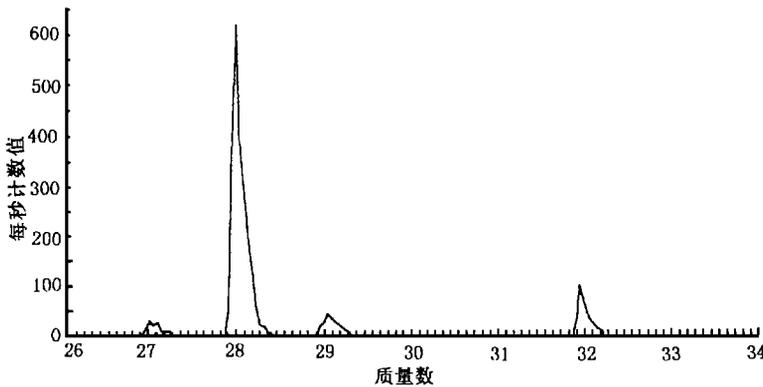


图 2 小信号谱图

定的宽度, 死时间效应和多个离子同时到达效应很显著, 数据丢失较为严重。修正后, 它的高度、面积和中心位置都有不同程度的变化, 峰高提高了约 40%, 面积提高了约 1 倍。其它的峰高都较小, 死时间效应与多个离子同时到达效应不明显。

图 2 是同时测量的一个峰高较小的谱图。下面分析一下这个修正谱图的

表 1  $O_2, N_3$  测量结果比较

	小信号		大信号			
			修正前		修正后	
	峰高	面积	峰高	面积	峰高	面积
$O_2$	105	335	1 042	4 053	1 154	4 738
$N_2$	619	2 086	3 752	10 686	7 119	28 955
比例	17.0 %	16.1 %	28.0 %	37.9 %	16.2 %	16.4 %

注: 峰高与峰面积的单位为“每秒计数值”。

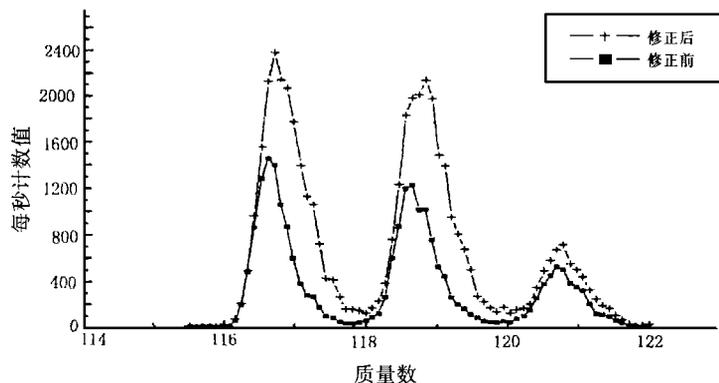


图3  $\text{CCl}_4$  在 Mini-TOF MS 上的测量结果及修正

正确性。对直接测量得出的谱来说,小信号(峰高小于700 cps,多个离子同时到达与死时间效应很小)时的氧、氮比例较真实的反映了真空室中的气体成分,应作为衡量标准。而高检测率时直接测得的氧、氮比例将比实际的要大。修正应改善这一比例,接近真实情况,即低检测率时的情况。现将这3个谱图的数据列举在下表中,并

研究峰的相对比例。由表1可以看出,修正后数据的氧、氮比例很接近小信号情况。特别是峰面积的比例吻合得很好。对这些数据的分析可以一定程度上说明修正方法的适用性和正确性。

这些谱图和数据说明修正对数据的准确度有很大的提高,还可以提高TDC的动态范围。峰高约1000 cps的氧峰是处于动态范围以内的。高度约7000 cps的氮峰与它的比例被验证为合理,所以修正后的氮峰也处于动态范围之内。原来测出的动态范围上限不到1000 cps,现在动态范围大于7000 cps。

表2 修正前、后  $\text{CCl}_4$  同位素峰测量结果

质量数		117 amu	119 amu	121 amu	比例
修正前	峰高	1 405	1 230	542	1:0.88:0.39
	峰面积	9 434	8 878	4 970	1:0.94:0.53
修正后	峰高	2 388	2 150	734	1:0.90:0.31
	峰面积	19 956	19 434	6 294	1:0.97:0.32
丰度比理论值					1:0.974:0.317

注:峰高与峰面积的单位为“每秒计数值”。

再来看一个同位素峰的结果。对于同位素峰有标准的丰度比作为判断依据。这是一个四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )在 Mini-TOF MS 上的测量结果,修正前与修正后的谱图都在图3中给出。理论数据给出它的3个最高峰在117、119和121 amu处。其比例为1:0.974:0.317。现将实测和修正的数据列于表2。由图3可以看出修正后质量数为117和119的两个峰变化较大,它们与质量数为121的峰的比例在修正前后必有较大差距。将这个比例与标准谱丰度比进行比较可以判断修正的适用性。用峰面积来度量,由表2的结果可以看出修正后的数据与理论丰度比吻合的较好。

这里的修正方法中默认 $S(n)$ 为泊松分布。为了验证这一点,做了一个高速计数器对每个扫描周期到达的粒子进行记数,结果与泊松分布吻合。

#### 4 修正方法适用性的讨论

随着计算值和修正结果的增大,修正结果对修正前计数值的波动越来越敏感。当计数值大

到一定程度时,这一点限制了修正方法的应用范围。

死时间效应引起的涨落绘于图 4。横坐标为有效周期数,即某一通道没有被其它离子的死时间封锁的扫描周期。第  $i$  个通道的有效周期数  $E_i$  可以用下式表示,其中  $N$  为总周期数,  $N_j$  为  $j$  通道的计数值。当一个通道的有效周期数越少时,这个通道的修正值的涨落噪声越大。

$$E_i = N - \sum_{j=i-T}^{j=i-1} N_j$$

设定总周期数为 10 000,按照统计规律,假设测量值的涨落与  $\sqrt{N_i}$  成正比。图 4 中假设测量值为有效周期数的 1/10,则根据第 2 节式(3)修正值为 1 000。由图 4 中可以看出当

有效周期数过少时,统计噪声明显上升。不考虑死时间效应时,多个离子同时到达效应的修正结果的统计涨落随修正前计数值的变化规律如图 5 所示。设总测量周期数  $N=10\ 000$  次,系统无死时间效应。测量值  $N_i$  的涨落应与  $\sqrt{N_i}$  成正比。由图可以看出当测量值接近  $N$  时,涨落噪声与修正值相比才开始显著。

当两种效应同时存在时,将图 5 横坐标中的参数  $N$ (总测量周期数)变为  $E_i$ (有效周期数),仍可表示多个离子同时到达效应的噪声。当然,总噪声还有死时间引起的噪声。有死时间总噪声比没有死时间的情况大的多。如果没有死时间,多个离子同时到达修正的适用范围很大。

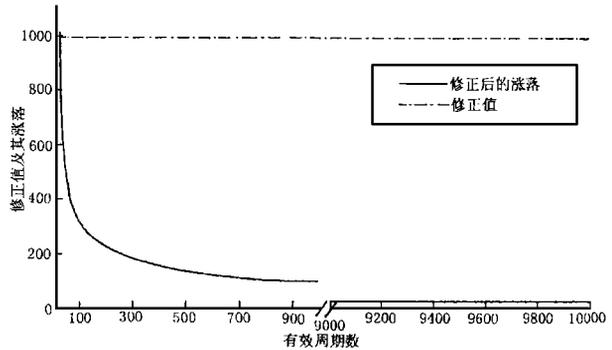


图 4 死时间效应修正的统计涨落

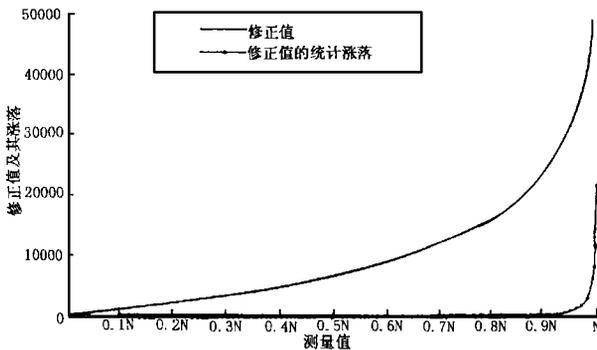


图 5 多个离子同时到达效应修正的统计涨落

## 5 结论

1) 时间-数字转换器的死时间效应和多个离子到达效应可以用软件方法修正。

2) 修正方法适用于 TOFMS 系统,实测数据的分析证明了方法的正确性。

3) 修正极大地提高了数据的准确度,为定量测量和谱图分析带来方便。对于作者所述 TOFMS 系统,修正后的计数率达到 7 000~8 000 cps 时仍能够通过修正得到准确的结果。在此范围内,修正可以很有效的消除本系统中死时间和多个离子同时到达效应带来的数据丢失。

4) 提高了系统中由检测系统限制的动态范围。由于存在多个离子同时到达的情况和死时间效应,原检测系统限制的动态范围的上限为 1 000 cps,修正后预计可达 10 000 cps。

(下转 228 页)

们今后努力的方向。

### 参 考 文 献

- [1] B. M. 布罗江斯基著·低温技术热力学基础·北京:机械工业出版社,1980
- [2] 罗二仓·液氮温区混合物工质节流制冷机的工作机理与实验研究·中国科学院低温技术实验中心博士学位论文,1997
- [3] Reid·R·C·Prausnitz·J·M·Poling·B·E·The Properties of Gases and Liquids·4th·ed·McGraw-Hill Book Company, 1987
- [4] 苏长荪主编·高等工程热力学·北京:高等教育出版社,1987
- [5] 朱自强著·流体相平衡原理及应用·杭州:浙江大学出版社,1990
- [6] Trebble, M·A·bISHNOIM P·R·Fluid Phase Equilibria, 1986, 29: 465
- [7] 童景山,李敬·流体热物理性质的计算·北京:清华大学出版社,1982
- [8] 陈国邦著·最新低温制冷技术·北京:机械工业出版社,1994. 322~385

**第一作者简介:**公茂琼,男,1971年出生。1993年毕业于上海交通大学动力机械工程系热能动力机械与装置专业,1996年考入本中心攻读硕士学位。专业为制冷及低温工程,主要研究方向为多元混合物工质节流制冷机。已发表学术论文10余篇。现为低温中心在职博士生。

(上接 237 页)

### 参 考 文 献

- [1] Coates P B·Analytical corrections for dead effects in the measurement of time-interval distributions·Rev·Sci·Instrum·, 63(3), March, 1992:2084 - 2088
- [2] Muddiman D C, Nicoal A J, Proctor A *et ai*·Important aspects concerning the quantification of biomolecules by time-of-flight secondary-ion mass spectuo, metry·Appl·Spec·, 1996, v50, n2, 161-166
- [3] Esposito F, Spinelli N, Velotta R·Desd time correction of time distrib-ution messurments·Rev·Sci·Instrum·, 62(11), Nov, 1991, 2822 - 2827
- [4] Whitten Jr C A·Correction procedures for variable intensity neutron time of flight measurements·Nucl·Instrum· & Meth·A 309, 1991, 264 - 278
- [5] Richard B, Opsal, Kevin G at al·Reilly·Resolution in the linear time-of-flight mass spectromter·Anal·Chem·, 1985, 57, 1884 - 1889

**第一作者简介:**李宁,男,1978年生,1998年毕业于清华大学,现为清华大学电子工程系物理电子学专业研究生。