

621.38

Л12

Московский инженерно-физический институт

КАФЕДРА ФИЗИКИ

Физический практикум 5-го семестра

621.38

Л12

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

МАСС-СПЕКТРОМЕТР

Автор описания Ю.В.Корнев,
редактор О.И.Замша.

МАСС-СПЕКТРОМЕТР

Введение

Масс-спектрометром называется физический прибор, служащий для точных измерений атомных весов химических элементов и их изотопов. Принцип действия масс-спектрометра основан на разложении пучка положительных ионов под действием электрического и магнитного полей.

Масс-спектрометры в настоящее время широко используются в различных областях науки и техники и позволяют анализировать вещества в твердом, жидком и газообразном состоянии. Масс-спектрометрические методы анализа обладают рядом преимуществ по сравнению с другими методами, но имеют и свои недостатки. К преимуществам следует отнести быстроту анализа, малое количество вещества необходимого для анализа $1 - 10^{-6}$ г., простоту выполнения анализа. К недостаткам следует отнести большую сложность конструкции масс-спектрометра, наличие вакуумной системы и сложных схем электроники.

В настоящей работе изучается масс-спектрометр типа Демистера.

Задачей настоящей работы является:

1. Изучение конструкции и принципа действия масс-спектрометра.
2. Получение масс-спектрограммы воздуха и ее расчет.

1. Масс-спектрометр типа Демистера

В масс-спектрометре Демистера применяется продольное электрическое поле и поперечное магнитное поле. Схематическое устройство масс-спектрометра изображено на рис. 1.

Электрический анализатор /образован анодом со щелью S_1 , электродом со щелью S_2 /сообщает всем ионам независимо от их массы, одну и ту же энергию. В магнитном анализаторе

— происходит разложение ионного пучка на компоненты по массам и одновременно фокусировки их по углу.

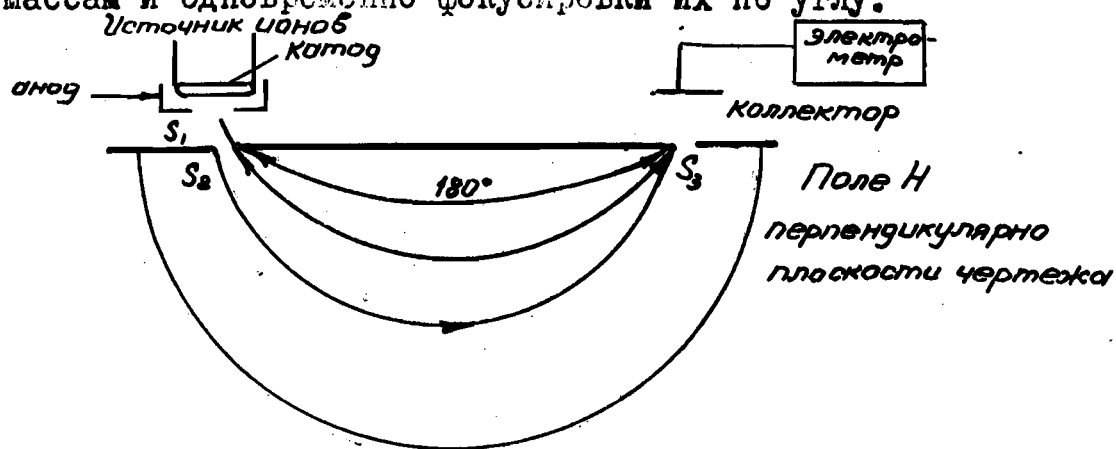


Рис. I. Принципиальная схема масс-спектрометра Демпстера.

Ионный пучок образуется в источнике ионов. Источник ионов устраивается таким образом, что ионы исследуемого вещества выходят из него в виде слабо расходящегося пучка, чаще всего в виде тонкой ленты, ширина которой в несколько раз больше толщины.

Все ионы, выходящие из источника ионов, ускоряются внутри него строго определенной разностью потенциалов так, что кинетическая энергия всех ионов, выходящих из источника, одинакова /для ионов с одинаковым зарядом/ и имеет величину:

$$\frac{m v^2}{2} = e U,$$

где U — разность потенциалов, пройденная ионов /ускоряющее напряжение/.

Как известно /Фриш т. II, § 202; 206/ траектория заряженной частицы, движущейся в поперечном магнитном поле, есть окружность и радиус ее определяется уравнением:

$$R = \frac{c}{H} \sqrt{\frac{2mU}{e}} \quad |2/$$

где R — радиус траектории частицы.

Если выразить массу частицы в атомных единицах массы, магнитное поле в эрстедах, радиус кривизны в сантиметрах и разность потенциалов, пройденную ионом, в вольтах, то получим следующую формулу:

$$R = \frac{144}{H} \sqrt{AU}, \quad /3/$$

где A - атомный вес элемента.

Для масс-спектрометрических исследований необходимо последовательно подавать на коллектор масс-спектрометра ионные токи, соответствующие различным массам ионов атомов, входящих в состав исследуемого образца. Процесс последовательной регистрации масс, осуществляется путем развертки спектра масс. Развертка спектра масс заключается в последовательном изменении радиуса траектории частиц с тем, чтобы все анализируемые массы прошли по определенному радиусу R , который соответствует попаданию ионов на коллектор /приемник/. Из формулы /3/ видно, что можно получать необходимый радиус траектории ионов R , изменяя величину ускоряющего напряжения U или магнитного поля H . На практике используются оба эти способа.

В нашей работе изменение траектории ионов осуществляется с помощью изменения магнитного поля /магнитная развертка/. Для осуществления магнитной развертки необходимо постоянное, хорошо стабилизированное ускоряющее напряжение. Тогда все ионы, прошедшие через щель S_2 , будут обладать одинаковыми кинетическими энергиями и, следовательно, радиус кривизны будет определяться формулой /3/. Так как радиус кривизны R в рассматриваемом случае есть величина постоянная, определяемая расстоянием между входной S_2 и приемной S_3 щелями, то из /3/ следует, что ионы, обладающие малым атомным весом, смогут пройти по траектории установленного радиуса R при соответственно малых значениях H , то есть в слабом магнитном поле. Например, если ион H_2^+ ; $A_1 = 2$ попадает в приемную щель S_3 при магнитном поле H_1 , то ионы углекислоты CO_2^+ ; $A_2 = 44$ будут попадать на приемную щель только в магнитном поле H_2 большей напряженности. Из формулы /3/

имеем:

$$A = \kappa H^2, \quad \kappa = \frac{R^2}{144^2 U}, \quad /4/$$

κ - постоянная прибора,

откуда

$$\frac{A_1}{A_2} = \left(\frac{H_1}{H_2} \right)^2 \quad /5/$$

в нашем случае $A_1 = 2$; $A_2 = 44$, поэтому:

$$\frac{H_1}{H_2} = \sqrt{\frac{2}{44}} = \sqrt{\frac{1}{22}},$$

то есть H_2 почти в 5 раз больше H_1 .

Таким образом, если ускоряющую разность потенциалов сохранять постоянной, а напряженность магнитного поля, начиная с нуля, непрерывно увеличивать, то через приемную щель будут поочередно проходить сначала легкие и затем более тяжелые ионы.

В соответствии с этим, сила ионного тока на коллектор ионов должна возрастать и достигать определенного значения только при тех значениях магнитного поля, при которых ионы одной из масс попадают на коллектор. Зависимость ионного тока от напряженности магнитного поля имеет вид кривой с резко выраженными максимумами, см. рис. 2.

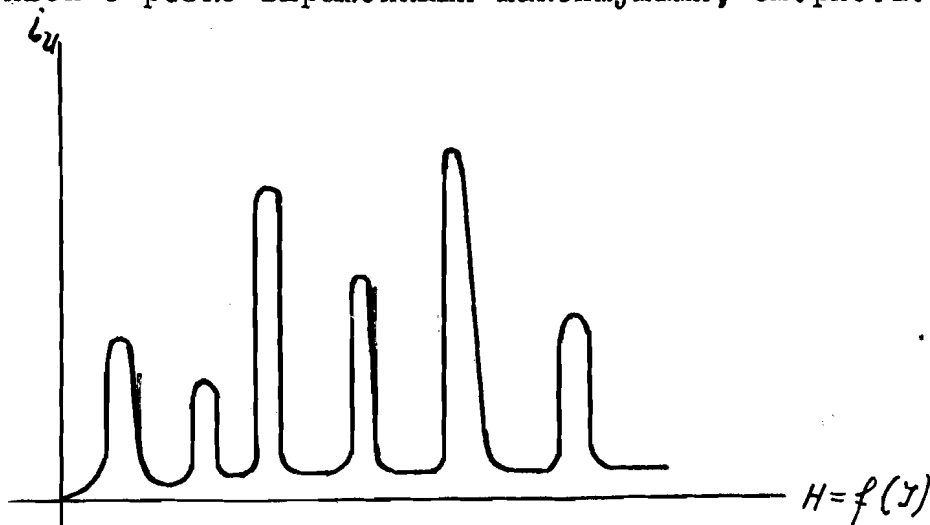


Рис. 2. Кривая зависимости ионного тока I_y от напряженности магнитного поля $H = f(x)$.

По этой кривой можно определить атомный вес вещества и относительные концентрации, определяемые высотой пика.

Массы ионов и атомные веса можно определить двумя путями:

1/ по формуле /3/, если известны R , H , U .

Расчет и точное измерение H и U достаточно сделать для одного из наблюдаемых ионов. Тогда атомные веса, соответствующие остальным максимумам кривой, можно определить из соотношения /5/:

2/ молекулярный вес ионов можно определить путем градуировки масс-спектрометра известной газовой смесью. В масс-спектрометр впускается газ с известным молекулярным весом или газовая смесь. Зная молекулярный вес A и напряженность магнитного поля H , соответствующую газу с молекулярным весом A , определяем постоянную прибора K из выражения /4/ $A = KH^2$. Теперь, зная K и H , можно определить из /4/ атомный вес неизвестного газа при газовой смеси.

Разрешающая сила масс-спектрометра.

Из формулы /3/ видно, что атомный вес A и радиус траектории связаны квадратичной зависимостью:

$$A = \frac{H^2}{144^2 U} R^2 = K_1 R^2; \quad K_1 = \frac{H^2}{144^2 U} \quad /6/$$

Это значит, что увеличением атомного веса, исследуемых веществ радиусы их будут отличаться друг от друга на все меньшую величину. Так как ионный луч имеет определенную толщину, то может получиться, что в приемную щель S_3 будут падать сразу два луча, соответствующие двум соседним массам ионов, то есть масс-спектрометр не будет разрешать эти массы /рис.3/.

Поэтому точный анализ и выявление всех компонент сложного ионного пучка при плохой разрешающей силе масс-спектрометра становится невозможным. Для качественной характеристики масс-спектрометра вводится понятие разрешающей силы.

Разрешающей силой масс-спектрометра называется отношение минимальной разницы масс двух ионов, которые образуют самостоятельные пики тока, к их средней массе

$$\frac{\Delta m}{\frac{m_1 + m_2}{2}} = \frac{\Delta m}{m}$$

где:

$$\Delta m = m_2 - m_1, \quad m = \frac{m_1 + m_2}{2}$$

/7/

где:

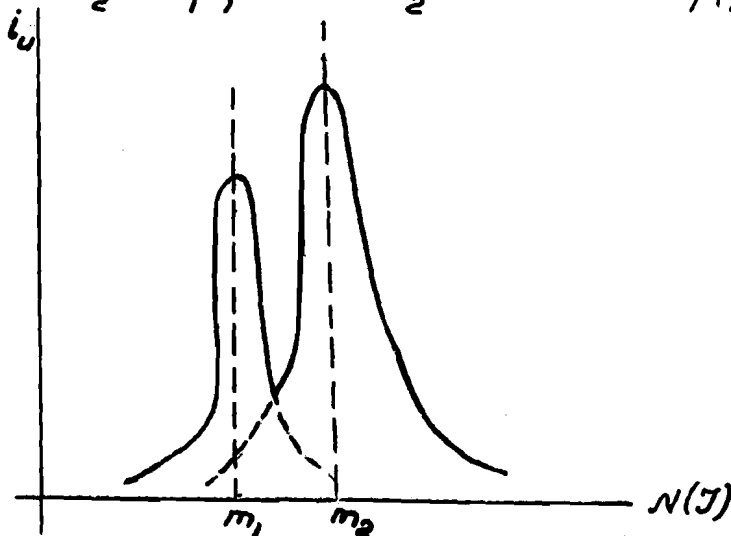


Рис.3. Кривая, показывающая недостаточную разрешающую силу масс-спектрометра.

Например, если для данного масс-спектрометра разрешающая сила $\frac{\Delta m}{m} = \frac{1}{300}$ то это означает, что на этом масс-спектрометре два иона с массами 300 и 301 будут давать два отдельных пика тока.

Теоретически доказано, что разрешающая сила масс-спектрометра определяется следующим выражением:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{S_2 + S_3}{R}$$

/8/

где S_2 и S_3 - ширина щелей /см. рис. I/.

Это выражение показывает, что разрешающая сила масс-спектрометра определяется только конструктивными постоянными и не зависит от напряженности магнитного поля и скорости ионов.

Выражение /8/ определяет предельно возможное значение разрешающей силы, которого можно достигнуть при данном радиусе кривизны и ширине щелей.

Практически достижимое значение будет всегда ниже теоретически возможного.

Из выражения /8/ видно, что увеличить разрешающую силу масс-спектрометра можно сужением щелей и увеличением радиуса траектории частиц. Однако сужение щелей ведет к уменьшению интенсивности ионного пучка, что вызывает необходимость применять более чувствительные приборы для измерения ионного тока.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Масс-спектрометр /см. схему на рис.4/ состоит из следующих частей:

I. Камера масс-спектрометра /анализатор/.

В камере имеется: источник ионов, диафрагмы, коллектор ионов, вентиль с дозирующей иглой, служащий для ввода, исследуемого газа.

При работе масс-спектрометра в камере поддерживается давление от 10^{-4} до 10^{-5} мм рт.ст.

Ионный источник. Источник ионов является самой важной частью масс-спектрометра. В источнике происходит ионизация молекул, исследуемого газа. Образовавшиеся ионы ускоряются и выпускаются из источника в виде ионного пучка с малой расходимостью. Схема ионного источника показана на рис.5.

Катодом ионного источника служит вольфрамовая проволока, обозначенная на схеме буквой - К. Вольфрамовая проволока греется током от 24-х вольтового выпрямителя. Реостат R_1 служит для регулировки тока начала катода. Электроны, испускаемые катодом разгоняются разностью потенциалов 70 в, приложенной между катодом К и анодом 2. Часть электронов через щель в корпусе анода проходит во внутреннюю его полость.

Электроны ионизируют газ, находящийся во внутренней полости анода, другими словами часть электро-нейтральных молекул превращаются в их ионы. Миллиамперметр фиксирует

ток электронной эмиссии, проходящий между катодом и анодом. Большая часть положительных ионов образовавшихся во внутренней полости анода отсасывается из полости с помощью пластинки 3, имеющей небольшой отрицательный потенциал по отношению к аноду. Ионы, проходя через прорез в пластинке 3 попадают в пространство, заключенное между 3-й и 4-й пластинками. Пластина 4 находится под большим отрицательным потенциалом по отношению к пластине 3 /400 в./.. Поэтому ионы, пройдя расстояние между этими пластинами, приобретают значительную кинетическую энергию. Щель, которая имеется в пластине 4 ограничивает пучок ионов, выходящий из источника в область магнитного анализатора, обозначенного на схеме буквой М. Ионный пучок, попадая в однородное поле магнитного анализатора разлагается на пучки ионов с одинаковым отношением заряда к массе /фокусировка по Данешу 180° /. Пучок с одинаковым отношением заряда к массе при соответствующей напряженности магнитного поля попадает в приемную щель коллектора ионов I. Число ионов, попадающих на коллектор в I сек. измеряется с помощью электрометра по методу постоянного отклонения.

2. Вакуумная система масс-спектрометра

Предназначена для создания в камере масс-спектрометра, необходимого для нормальной работы прибора вакуума. Состоит из форвакуумного насоса ВН-46I, форвакуумного баллона с вентилем, диффузионного паромасленного насоса ЦВЛ-100 с электронагревателем. Давление в вакуумной системе измеряется с помощью термоманометра и ионизационного манометров.

3. Источники питания масс-спектрометра

Источники питания масс-спектрометра служат для создания электрических, магнитных полей в масс-спектрометре и для питания катода источника ионов.

Магнит и катод ионного источника питаются постоянным током от соответствующих газотронных выпрямителей/см. рис. 5/. Отсасывающая линза 3, ускоряющая линза 4 имеют батарейное питание.

ПОРЯДОК РАБОТЫ НА УСТАНОВКЕ

I. Подготовить установку и аппарат Кипа к пуску.

1. Включить форвакуумный насос. Через 5 минут открыть форвакуумный вентиль и вентиль с дозирующей иглой /при закрытом кране аппарата Кипа/.

2. Включить термодарный манометр и откачать систему до 10^{-1} мм рт.ст.

3. Закрыть вентиль с дозирующей иглой и напустить водород в резиновый шланг /эта операция уменьшает загрязненность напускаемого водорода воздухом/.

4. Выключить воду для охлаждения диффузионного насоса.

5. Откачать систему до 10^{-2} мм рт.ст. Включить диффузионный насос /ток подогрева 2,5 А/.

6. После достижения вакуума 10^{-3} мм рт.ст. в системе включить ионизационный манометр.

7. После достижения вакуума 10^{-5} мм рт.ст. включить накал катода. Для этого нужно убедиться, что реостат R_1 полностью введен. Включить тумблеры ионного источника K_1 , K_2 и K_3 .

8. После восстановления вакуума 10^{-5} мм рт.ст. с помощью реостата R_1 , по миллиамперметру /на пульте слева/ установить ток электронной эмиссии 2 мА. Ручки трех юстировочных потенциометров на пульте не трогать.

II. ПРОМЫВКА И ГРАДУИРОВКА МАСС-СПЕКТРОМЕТРА ВОДОРОДОМ

1. Выключить ионизационную лампу и накал катода ионного источника.

2. Открыть вентиль с дозирующей иглой и кран K_1 аппарата Кипа. Как только форвакуумный насос начнет "хлопать" закрывать вентиль. Через 2-3 минуты промывку повторить /5-6 раз/.

3. Откачать камеру до рабочего давления $\sim 8 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

4. Подготовить электрометр к измерениям:

а/ включить тумблер электрометра;

б/ повернуть первый от тумблера потенциометр /чувствительность до отказа вправо/;

в/ с помощью второго потенциометра /уравнитель напряжения на ножах потенциометра/ установить нить под обрез шкалы вправо.

5. Изменяя ток в электромагните с помощью реостатов грубой и плавной регулировки замеряются отклонения нити по шкале.

Таким путем снимается зависимость $i_{\text{ион}} = f(H)$ для водорода. Получают на кривой два пика /могут присутствовать и пики от ионов остаточного воздуха/ соответствующие ионам водорода H_1^+ и H_2^+ . Для того, чтобы убедиться действительно ли полученные пики отвечают указанным ионам, нужно взять соответствующие им отношения токов в электромагните i_1 и i_2

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{\sqrt{A_1}}{\sqrt{A_2}} = \frac{1}{1,41}$$

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРА ВОЗДУХА

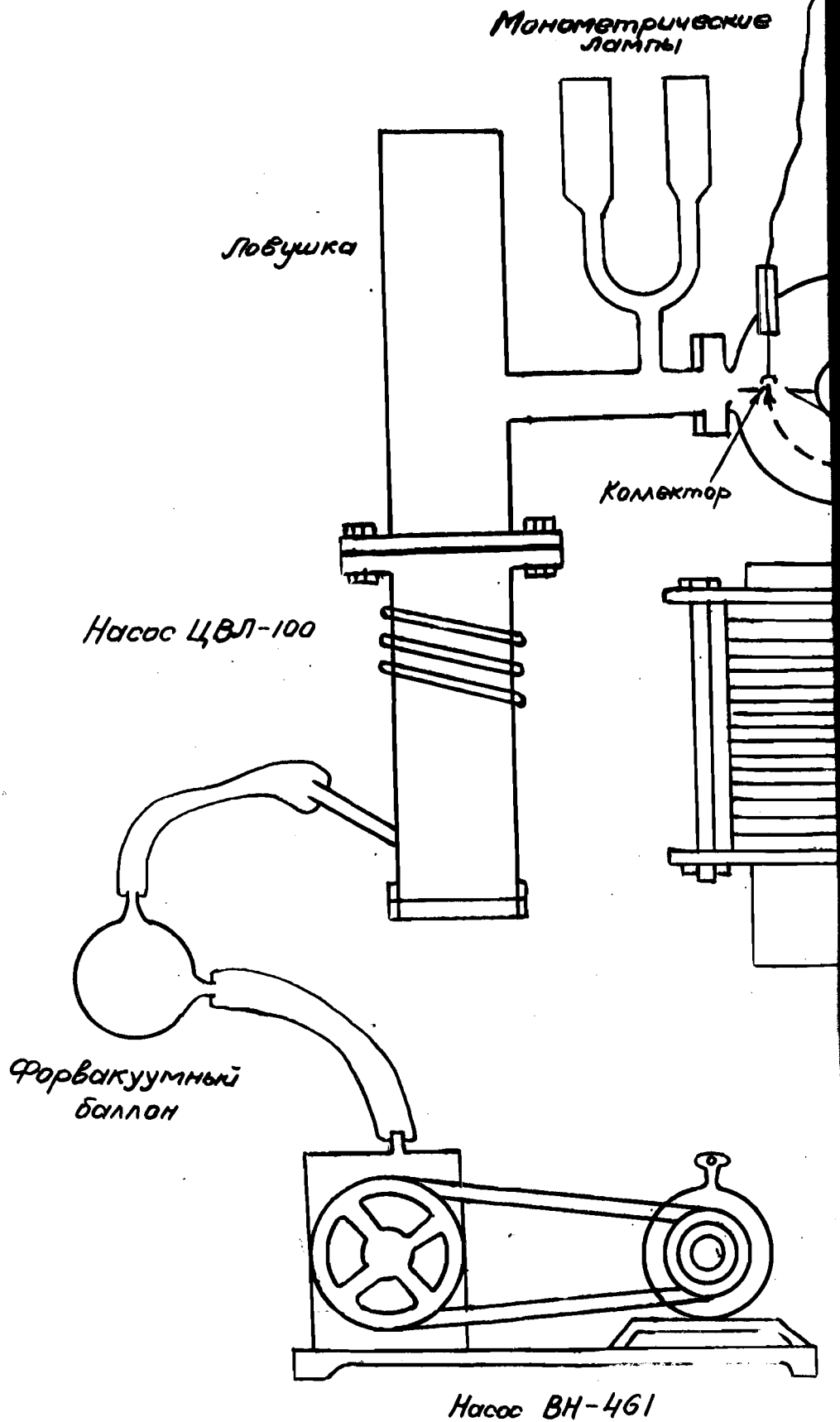
1. Отсоединить аппарат Киппа, после откачки масс-спектрометра до 10^{-5} мм рт.ст.

Напустить воздух до давления $8 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

2. Получить зависимость $i_{\text{ион}} = f(H)$ для воздуха /4-5 пиков/.

Вычертить масс-спектрограмму воздуха и расшифровать пики /определить качественный состав воздуха, пользуясь градуировкой по водороду/.

3. Для построения относительно больших пиков необходимо снять по крайней мере три точки: две у основания пика и одну, отвечающую максимальному отбросу.



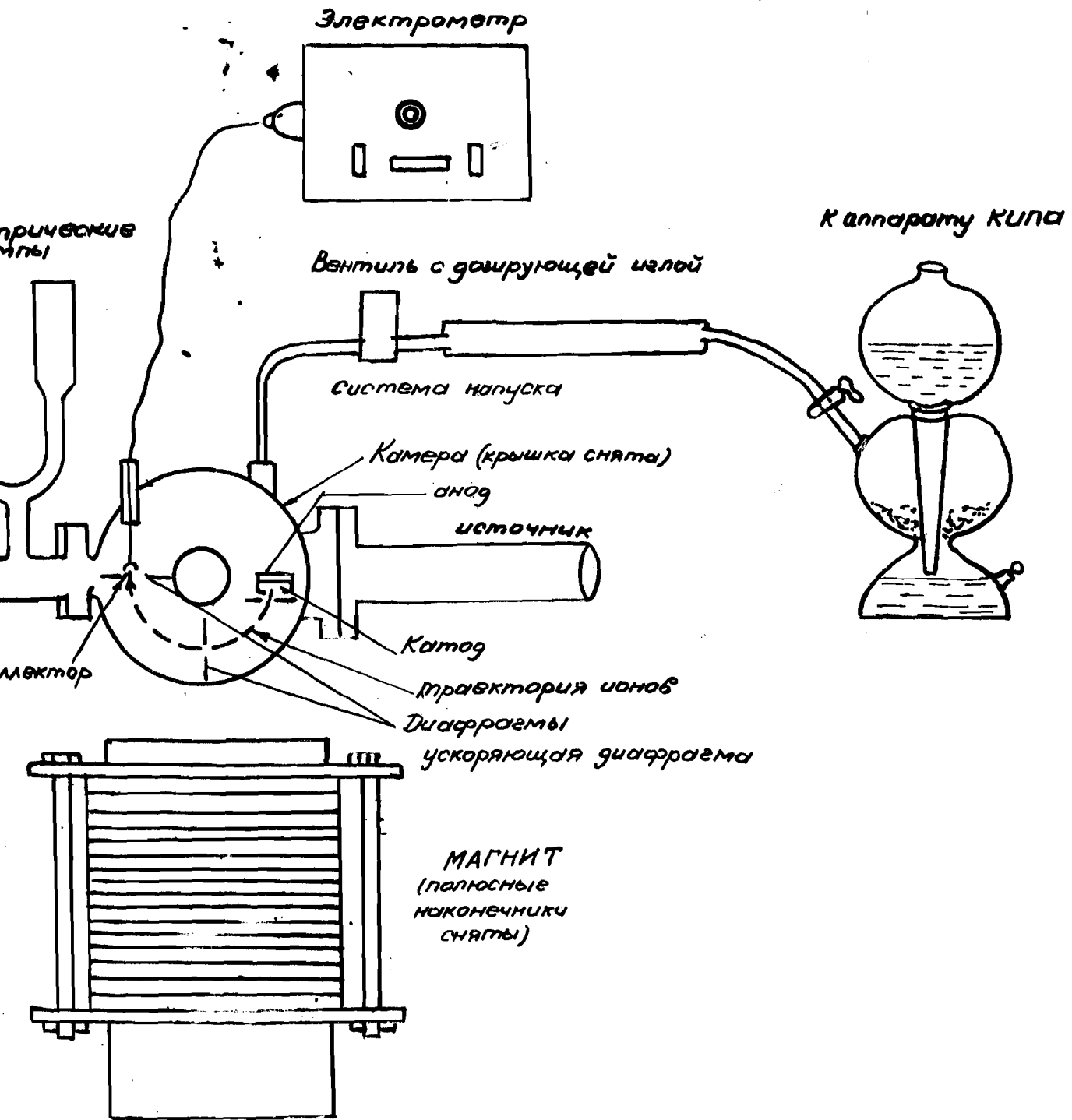
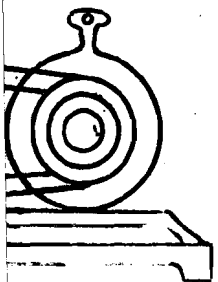
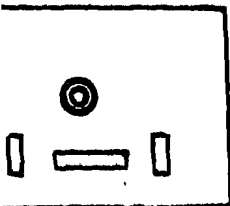


Рис. 4

Принципиальная схема
масс-спектрометра
(источники питания не показаны)

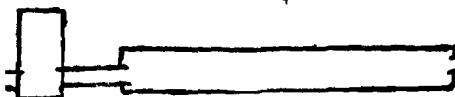


Электронметр



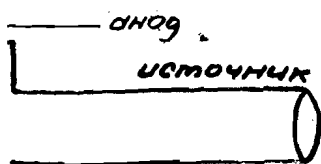
К аппарату КУПа

Иглы с газирующей иглой



система напуска

Камера (крышки сняты)



Катод

Травтория ионов

Диафрагмы

ускоряющая диафрагма

МАГНИТ
(полюсные
наконечники
сняты)

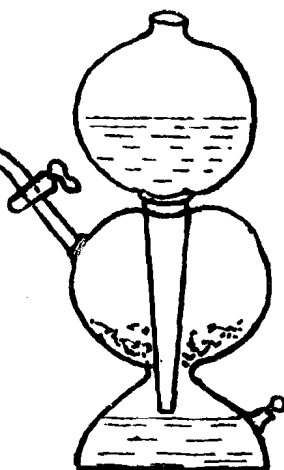


Рис. 4

Схематическая схема
электронметра

(питания не показаны)

Электрометр

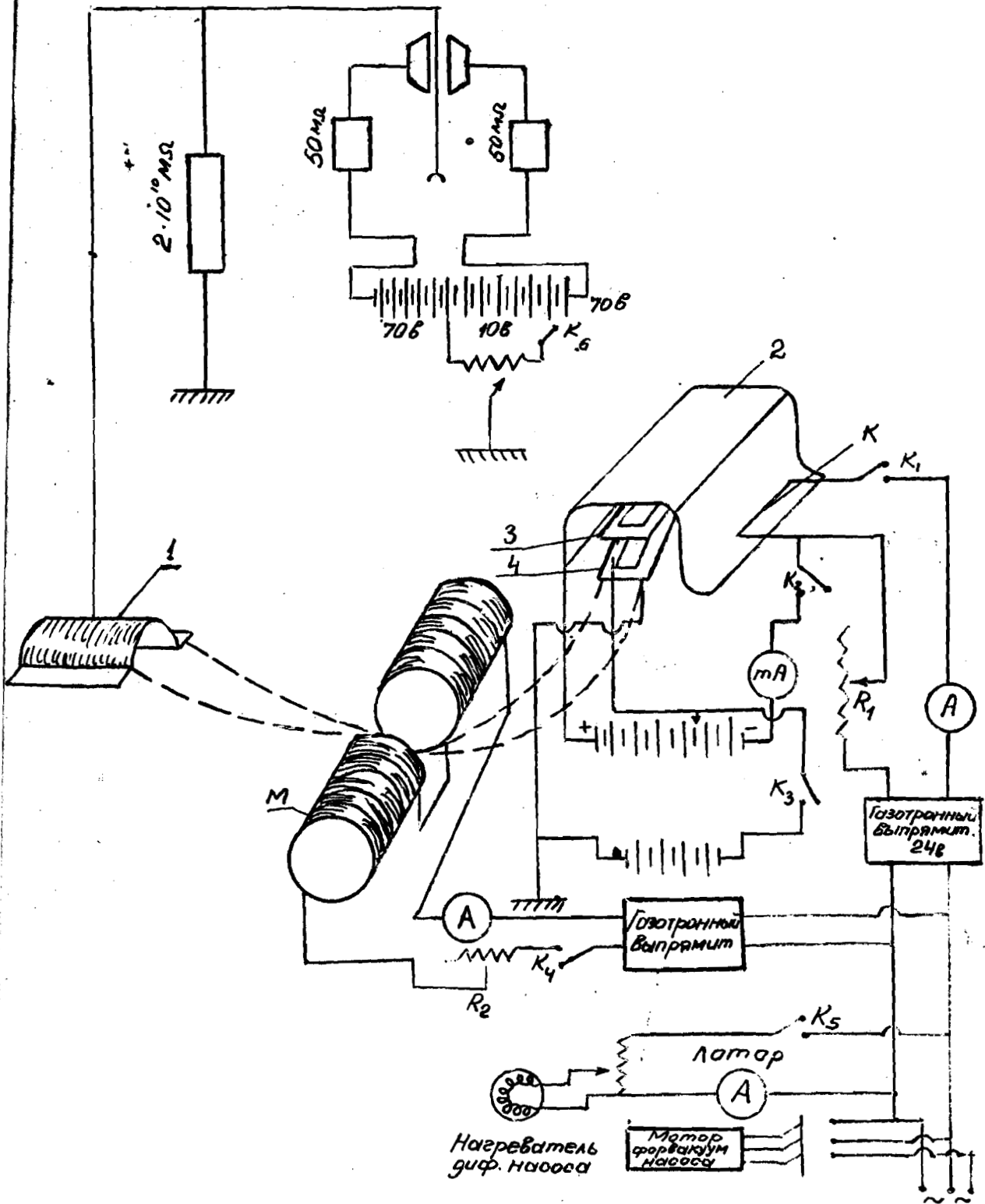


Рис. 5