

VYSOKOFREKVENČNÝ HMOTOVÝ SPEKTROMETER

VIKTOR MARTIŠOVITŠ, Bratislava

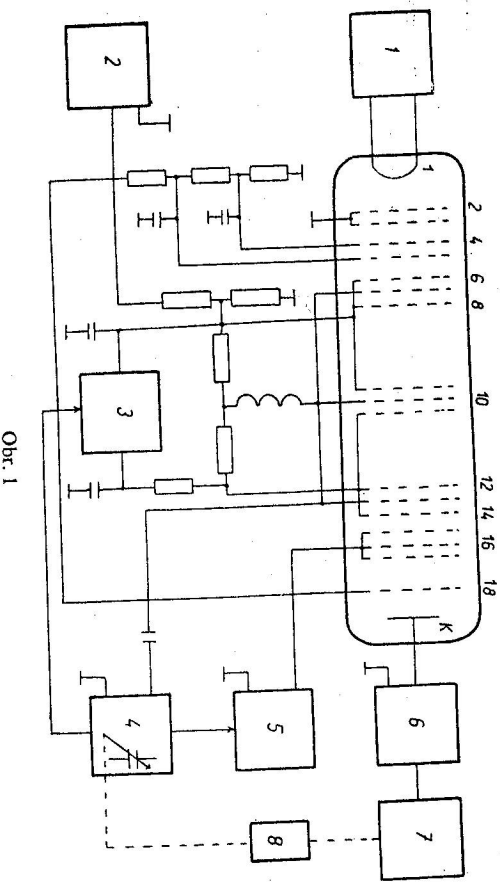
ÚVOD

Je opísaná konštrukcia vysokofrekvenčného hmotového spektrometra Bemethovho typu s trojstupňovým analyzátorom (5 a 7 cyklový priestor bez poľa).

Uvedená je aj technológia výroby mriežok pre spektrometer. V závere sú základné údaje spektrometra a spomenuté sú možnosti aplikácie. Podľa dvoch priložených záznamov hmotových spektier možno posúdiť rozlišovaciu schopnosť a citlivosť zariadenia.

OPIS SPEKTROMETRA A KONŠTRUKCIA

Obmedzíme sa iba na veľmi stručný výklad činnosti (podrobnejšie pozri [1-3]). Žeravá katóda 1 (obr. 1) emituje elektróny, ktoré sú urýchlené elektrickým poľom. V priestore medzi mriežkami 2 a 3 ionizujú napuštáňaný plyn. Ióny, ktoré difundujú do priestoru medzi mriežkami 3 a 4, sú ďalej urýchlené mriežkami 4, 5 a 6, pričom elektróny v tomto poli sú zabrzdené. Pred vstupom do analyzátoru (mriežky 6 až 14) majú všetky ióny rovnakú energiu (ak sú jednonásobne ionizované), avšak ich rýchlosti sú rôzne v závislosti od hmoty. Prístrok energie iónov v analyzátoe je závislý



Obr. 1

od času, v ktorom ión vstupuje do analyzátoru, a od jeho rýchlosti. Závislosť získanej energie od rýchlosti sa využíva na separáciu iónov podľa pomeru m/e tak, že ióny z analyzátoru vstupujú do brzdiaceho poľa (mriežky 15, 16, 17), cez ktoré prejdú iba ióny s maximálnou energiou, t. j. s určitým pomerom m/e , a dopadnú na kolektor K, kde sú zaregistrované. Mriežka 18 s vysokým záporným potenciálom vracia sekundárne elektróny späť na kolektor. Ak U_1 je urýchľujúce napätie iónov, s vzdialenosť medzi mriežkami v jednotlivých stupňoch (t. j. medzi 6 a 7; 7 a 8 atď.) a f je frekvencia vysokofrekvenčného napätia privádzaného na mriežky 7, 10, 13, dopadnú na kolektor ióny s hmotou podľa vzťahu [1-3]:

$$M = \frac{0,266 \cdot U_1}{s^2 f^2} \quad [V; cm; MHz] \quad (1)$$

Dĺžky d priestorov bez poľa (medzi 8 a 9; 11 a 12) musia spĺňať vzťah (pozri [1; 3]):

$$d = (2,7\lambda - 2) s, \quad (2)$$

kde λ udáva, koľko je cyklový priestor bez poľa. Ak U_0 je špičková hodnota vysokofrekvenčného napätia a U_B veľkosť potenciálu na mriežke pre brzdiace pole, potom rozlišovacia schopnosť trojstupňového analyzátoru s λ_1 a λ_2 cyklovými priestormi bez poľa je daná výrazom [3]:

$$R = \frac{\pi}{6\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + (\lambda_1 + \lambda_2)^2 + 0,5}{1 - K}}; \quad (3)$$

kde $K = \frac{U_B}{4,3 \cdot U_0}$.

Na obr. 1 je naznačená aj blokova schéma elektronických obvodov, ktoré sú potrebné na prevádzku vysokofrekvenčného hmotového spektrometra. Stabilizátor emisie prúdu 1 udržiava konštantný elektrónový prúd zmenou žhviavacieho prúdu katódy. Vysokofrekvenčné napätie pre analyzátor sa získava z vf. generátora 4, ktorého frekvencia sa dá meniť od 2-5,2 MHz.

Zmena frekvencie sa deje spojitou pomocou motora 8, ktorý súčasne s otáčaním kondenzátora v generátore posúva papier v zapisovacom prístroji 7. Usmerením vysokofrekvenčného napätia sa získava referenčné napätie pre stabilizovaný zdroj brzdiaceho potenciálu 5, čím sa zaisť konštantný pomer K pri malých zmenách vysokofrekvenčného napätia. Usmerňovač 3 vf. napätia zapojený ako zdvojovač napätia zavádza do druhého stupňa analyzátoru kompenzačné napätie, ktoré kompenzuje prístrok energie iónu v druhom stupni, v dôsledku čoho cez oba priestory bez poľa prechádzajú ióny rovnakou rýchlosťou. Toto je nutné pre zaisťenie maximálnej rozlišovacej schopnosti.

Ostatné rovnomerné napätia pre napájanie spektrometra sa získavajú deličmi z elektronickej stabilizovanej zdroja 2. Iónový prúd v obvode kolektora sa zosilňuje zosilňovačom 6, ktorého výstup je napojený na zapisovací prístroj 7.

Niektoré elektronické zariadenia opíšeme stručne ďalej.

Pri konštrukcii analyzátoru sa vzdialenosti medzi mriežkami v jednotlivých stupňoch volli $s = 3,57$ mm. Túto vzdialenosť tvoria sklenené dištančné krúžky a hrúbka plechu na ráme mriežky. Sklenené krúžky sú vyhrusnené s presnosťou $0,01$ mm, avšak v dôsledku deformácie rámov na mriežkach vznikajú odchýlky maximálne $\pm 0,04$ mm. To je $s = 3,57 \pm 0,04$ mm.

5-cyklový prístroj bez pola má rozmer $d_1 = 40,95 \pm 0,1$ mm a 7-cyklový $d_2 = 60,25 \pm 0,1$ mm. Tieto vzdialenosti sa udržiavajú ocelovými rúrkami, na ktoré sú súčasne upevnené tieniace plášte prístorov bez pola. Celková dĺžka analyzátoru až po kolektor je 150 mm. Iónový zdroj je pozdĺžny, ako vidno aj z obr. 1. Použitie priechého typu by asi zlepšilo niektoré vlastnosti spektrometra, klesla by najmä diskriminácia niektorých hmôt v zdroji (pozorovalo sa u kyslíka). Katóda v zdroji je z volfrámového drôtu $\varnothing 0,2$ mm v tvare špirály.

Spektrometer je celokovový. Tesnenie prírub je nožového typu s olovenou tesnicou vložkou. Elektrické privody do vakuu sú riešené pomocou porcelánových rúrok s pokovovanými okrajmi. Tieto rúrky sú naspájkované do prírub pomocou mäkkej čhovej spájky. Celková dĺžka spektrometra bez elektrických privodov je 280 mm a priemer mimo prírub je 70 mm.

Pri použití kovovej rúrky na spektrometer treba brať do úvahy zníženie potenciálových barier u steny, v dôsledku čoho sa nabité častice (ióny aj elektróny) môžu dostať na kolektor, čo vyvoláva rušivé pozadie; jeho úroveň je závislá od celkového tlaku v aparature. Tomuto efektu možno zabrániť použitím vhodných kovových čloniek v tvare medzikruží pri kovovej stene rúrky.

TECHNOLÓGIA VÝROBY MRIEŽKY

Najnáročnejšia časť spektrometra na zhotovenie sú mriežky v analyzátoze. Musia byť dostatočne husté, aby pole medzi nimi bolo homogénne, ale súčasne aj dostatočne priezračné, aby čo najmenej zachytávali ióny. Bola vypracovaná nová technológia výroby mriežok, využívajúca niektoré poznatky z [3] pomocou krátkodobého ohreva v jednoduchej vodkovej peci. Sama mriežka pozostávala z kruhového rámu, ktorého stredná časť bola vytlačená a bola opatrená kruhovým otvorom o priemere 30 mm, cez ktorý boli paralelne napnuté volfrámové drôty o hrúbke 10μ a vo vzdialenosti $0,2$ mm (t. j. mriežka iba s jednou osnou rovnobežných drôtov). Geometrická priezračnosť jednej mriežky je 95% a intenzita iónového zväzku po prechode celým spektrometrom (15 mriežok) klesne na 50% . Rám mriežky je z molybdenového plechu o hrúbke $0,35$ mm a o vonkajšom priemere 53 mm. Drôtená osnova mriežky sa najprv vytvori navinutím volfrámového drôtu na ocelový rám o hrúbke 3 mm, ktorého okraje majú zárezy vo vzdialenosti $0,2$ mm. V strede rámu bol otvor o priemere 45 mm. Navíjanie sa robí pod mikroskopom, kde sa rám dá otáčať a súčasne

posuvať mikrometrickým posuvom, čo umožňuje uložiť drôt postupne do zárezov na ráme. Po navínutí sa koniec a začiatok drôtu zaisť na ráme.

V mieste, kde majú byť pripojené drôty, je na molybdenový rám položená zlatá spájka v tvare drôtu $\varnothing - 0,2$ mm. Pomocou volfrámovej slučky z drôtu $\varnothing 2$ mm, uloženej pod týmto miestom, možno rám vo vodkovej atmosfére zohriať na teplotu tavenia zlata (1063°C), pričom sa spájka roztečie na ploche tvaru medzikružia okolo vnútorného otvoru v molybdenovom ráme. Táto časť je pre lepšie roztečenie zlata mierne zdrsnená. Taktó pozlátený molybdenový rám sa položí na drôtenú osnovu navinutú na ocelovom ráme. V atmosfére vodíka je molybdenový rám zvrchu zohriaty volfrámovou slučkou, pričom sa roztažené zlato roztečie po drôtoch osnovy. Volne uloženie rámu na osnove zaisť bezpečne prítavenie všetkých 150 drôtov mriežky.

Rozhodujúcu úlohu pri natavovaní mriežky hrajú tri parametre: teplota volfrámovej slučky a jej vzdialenosť od molybdenového rámu; rýchlosť prúdenia vodíka cez pec a čas ohrevania.

Teplota volfrámovej slučky musí byť dostatočná, aby sa rozlavilo zlato, a zároveň určuje teplotu volfrámovej osnovy, ktorá je prevažne zohriata vyžarovaním a tepelnou vodivosťou vodíka. Teplota drôtov volfrámovej osnovy je tiež silno závislá od rýchlosti prúdenia vodíka. Táto teplota je veľmi dôležitá, pretože určuje rozťahnutie drôtov mriežky za tepla a teda je jedným z parametrov určujúcich napätie drôtov hotovej mriežky. Pretože koeficient tepelnej rozťažnosti molybdenu je väčší ako volfrámu, musí byť mriežka za tepla predpätá, aby po vychladnutí jej drôty neboli volné, napätie nesmie však prekročiť medzu pevnosti volfrámu. Toto kritické nastavenie napätia sa dá dosiahnuť teplotou ocelového rámu. Koeficient tepelnej rozťažnosti volfrámu je $58 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$ a ocele približne $140 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$. Z toho vyplýva, že teplota ocelového rámu nemusí byť veľmi vysoká a dostatočne ohriatie zaisť volfrámová slučka, i keď je od rámu pomerne ďaleko. Keďže tepelná kapacita rámu je veľká, jeho teplota je daná časom ohrevania.

Na základe toho teda môžeme povedať, že zatiaľ čo rozťahnutie volfrámových drôtov osnovy je prevažne závislé od teploty volfrámovej slučky a od rýchlosti prúdenia vodíka, ich napnutie zasa závisí od doby ohrevania. Všetky tieto parametre sú veľmi kritické a boli nastavené experimentálne.

Ako prostriedok k nastaveniu parametrov môže slúžiť vzhľad hotovej mriežky. Slabé roztečenie zlata po volfrámových drôtoch mriežky značí, že teplota volfrámovej slučky je nízka, alebo rýchlo prúdi vodík. Pretrhnutie drôtov mriežky je spôsobené dlhým časom ohrevania alebo veľkou rýchlosťou prúdenia vodíka. Naproti tomu volne drôty na mriežke, ktoré však sú dobre pozlátene, sú spôsobené krátkym časom ohrevania. Ak je zlato slabo roztečené po drôtoch a tieto sú volné, je chyba v nízkej teplote ohrievacej slučky. Optimálne nastavené parametre sa kontrolovali takto: teplota volfrámovej slučky podľa napätia na nej, rýchlosť prúdenia vodíka prietokom a čas stopkami. Presné dodržanie týchto parametrov a vzdialenosti volfrámovej slučky od molybdenového rámu zaručilo reprodukovateľné výsledky.

Po nastavení molybdenového rámu na jednu stranu volfrámovej osnovy sa ocelový rám otočí a z druhej strany sa môže tým istým postupom nataviť druhý molybdenový rám. Aby nedošlo k poškodeniu už hotovej mriežky na druhej strane, je do otvoru v ocelovom ráme vsunutý molybdenový plech, ktorý zabráni jej ohriatiu výžarovanim v ohrievacej slučky. Po natavení oboch strán osnovy sa drôty na ráme prerežú, čím sa získajú dve mriežky. Voľné konce drôtov sa odstránia pri natavenom mieste. Vodiková pec, v ktorej sa mriežky robili, má rozmery $130 \times 130 \times 320$ mm a je zhotovená zo sklenenej rúrky na koncoch opatrenej kovovými prírubami s gumovým tesnením.

Elektronické obvody potrebné na prevádzku spektrometra.

Teraz stručne spomenieme konštrukciu niektorých elektronických obvodov. Stabilizátor emisie prúdu je bežného typu, aký sa používa v ionizačných manometroch. Stabilizovať možno elektrónový prúd v rozsahu $0,3-3$ mA, pričom urýchľujúce napätie pre elektróny sa dá meniť od 30 do 60 V.

Premenný parameter pri snímaní hmotového spektra môže byť, ako vidno zo vzťahu (1), urýchľujúce napätie U_i pre ióny, alebo frekvencia vysokofrekvenčného napätia f . V tomto prípade sa zvolila druhá možnosť, hoci sa bežne používa ako premenný parameter urýchľujúce napätie [2, 3]. Použitie laditeľného generátora síce prináša určité konštrukčné ťažkosti, ale na druhej strane možno snímať širšie hmotové spektrum a dá sa lepšie splniť podmienka lineárnej činnosti analyzátoru v celom rozsahu hmôt iónov. Pre správnu činnosť analyzátoru je nutné, aby vysokofrekvenčné napätie zachovávalo čistý sinusový priebeh a veľkosť amplitúdy pri zmene frekvencie a aj záťaže. Okrem toho generátor musí dodávať efektívne napätie asi 10 V s možnosťou regulácie.

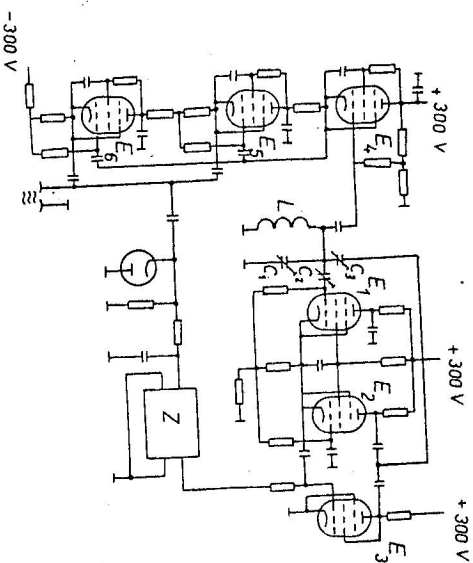
Schéma použitého vysokofrekvenčného generátora je na obr. 2. Elektrónky E_1 a E_2 tvoria dvojbodový oscilátor s katódovou väzbou. Oscilačný obvod sa skladá z cievky L a kondenzátora C_1 s lineárnym priebehom kapacity, čo podľa vzťahu (1) dáva lineárnu závislosť hmoty M od uhla otočenia. Kondenzátormi C_2 a C_3 možno nastaviť optimálnu väzbu oscilačného obvodu s elektrónkami E_1 a E_2 .

Stabilizácia amplitúdy vysokofrekvenčného napätia sa urobila pomocou spätnej väzby. Usmernené vysokofrekvenčné napätie z výstupu generátora sa porovnáva s referenčným napätím a prípadná odchýlka sa zosilňuje rovnomerným zosilňovačom Z . Zosilnené chybové napätie potom ovláda kmity oscilátora prostredníctvom elektrónky E_3 , ktorá do kladnej spätnej väzby oscilátora zavádza spätnú väzbu. Zosilnené chybové napätie potom ovláda kmity oscilátora prostredníctvom elektrónky E_3 , ktorá do kladnej spätnej väzby oscilátora zavádza spätnú väzbu. Toto zapojenie má proti iným spôsobom regulácie výhodu v tom, že pri malých amplitúdach vysokofrekvenčného napätia pracujú všetky elektrónky oscilátora (t. j. E_1 , E_2 a E_3) v priamkovej časti mriežkovej charakteristiky. To znamená, že vysadenie kmitov nastáva pri menších amplitúdach. Tento spôsob umožňoval regulovať vysokofrekvenčné napätie zmenou preprätia E_3 od 0,2 V až do desiatok voltov aj v takom režime oscilátora, keď iné spôsoby regulácie spôsobili vysadenie kmitov už pri amplitúdach 10 V.

Čistota sinusového napätia je zaisťovaná odberom z oscilačného obvodu LC_1 cez

katódový sledovač E_4 . Aby sa znížila výstupná impedancia generátora a zároveň obmedzil vplyv zmeny záťaže na frekvenciu oscilátora v dôsledku Millerovho efektu, sú za tento katódový sledovač zaradené dva paralelne spojené sledovače E_5 a E_6 . Všetky tri sledovače sú z hľadiska rovnomerného napájania zapojené v sérii, takže prúdový odber je taký istý ako u jednej elektrónky.

Takto skonštruovaný generátor bol spojitie laditeľný od 2 do 5,2 MHz, pričom



Obr. 2

amplitúda vysokofrekvenčného napätia sa nemení viac ako o 0,2%. Zmenou referenčného napätia je amplitúda regulovateľná od 5 do 14 V. Na výstup generátora možno pripojiť kapacitnú záťaž až 80 pF, pričom skreslenie vysokofrekvenčného napätia nepresiahne dovolenú hodnotu pre správnu činnosť analyzátoru.

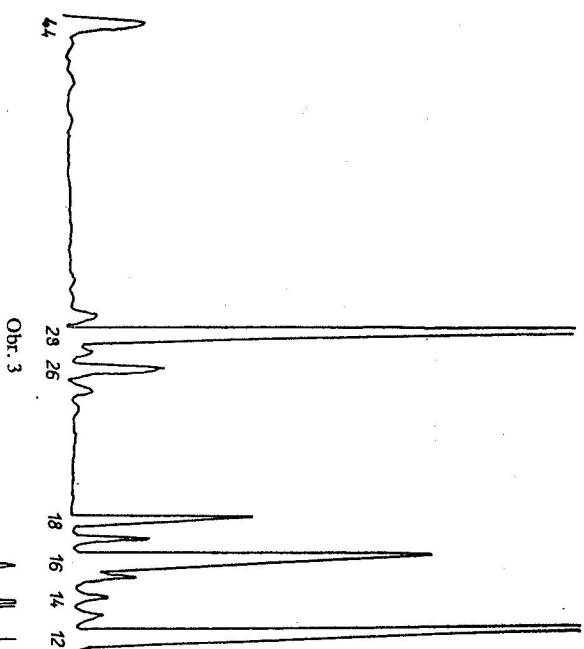
Na zosilnenie iónového prúdu v obvode kolektora sa použil zosilňovač s kon-taktným modulátorom na vstupe. Úroveň porúch od činnosti prerušovača prepočítaná na prúd bola $5 \cdot 10^{-14}$ A. Činnosť spektrometra bola preskúšaná aj pomocou zosilňovača s kmitajúcim kondenzátorom na vstupe, čo zvýšilo citlivosť spektrometra.

DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY

Činnosť analyzátoru je dokumentovaná dvoma záznamami. Spektrum na obr. 3 je zo zvyškových plynov v spektrometre, ku ktorým sa napúšťal ešte kyslíčnik uhlíčitý a acetylen, ktorým odpovedajú hmoty 44 a 26. Celkový tlak bol $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Veľká výška čiar 12 a 16 je asi spôsobená disociáciou pripúšťaných plynov.

Na obr. 4 je spektrum izotopov argónu ^{40}Ar a ^{38}Ar ; vidno aj izotop ^{38}Ar . Celkový tlak bol $4 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Úroveň zvyškových plynov by bolo možné ešte znížiť oddypnením iónového zdroja. Tento záznam bol získaný pomocou zosilňovača

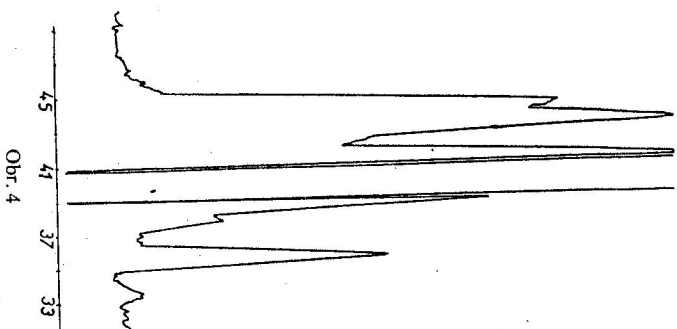
s kmitajúcim kondenzátorom. Obidve spektrá sa získali pri vysokofrekvenčnom napätí 8 V_{cr}. Kompenzačný potenciál bol 16 V a pomer $K = 0,96$. Pomerné vysoká



Obr. 3

hodnota K svedčí o dostatočnej presnosti nastavenia vzdialenosti v analyzátoe a o vyhovujúcej čistote priebehu vysokofrekvenčného napätia. Uvedeným parametrom podľa vzáhu (3) odpovedá rozlišovacia schopnosť $R = 27$, čo sňhlasí zhruba aj so záznamom.

Citlivosť posúdená podľa ^{36}Ar je $2 \cdot 10^{-2}$ objemových percent. Pri celkovom tlaku $4 \cdot 10^{-5}$ mm Hg možno ešte merať parciálny tlak $8 \cdot 10^{-9}$ mm Hg, ktorému odpovedá iónový prúd asi 10^{-13} A. Zdvihnuté minimum medzi hmotovými číslami 15 a 16 a 27 a 28 sa nepodarilo odstrániť. Je zaujímavé, že tento istý jav je aj na spektrách v práci [3]. Na hmotovom spektre v práci [2] možno zdvihnuté minimum vidieť tak tiež medzi hmotovými číslami 15 a 16. Medzi hmotami 27 a 28 tento efekt nie je viditeľný pre nižšiu rozlišovaciu schopnosť.



Obr. 4

ZÁVER

Opísaný vysokofrekvenčný hmotový spektrometer sa použije pri vyšetrovaní tvorby viačasných a komplexných iónov vo výboji a tiež na niektoré práce vo vakuovej fyzike. Hmotové spektrum na obr. 4 ukazuje vhodnosť využitia spektrometra na aplikácie v geológii pri určovaní absolútneho veku hornín argón-kaliovou metódou.

LITERATÚRA

- [1] Bennet W. H., Journ. Appl. Phys. 21 (1950), 143.
- [2] Townsend J. W., Rev. Scient. Instrum. 23 (1952), 538.
- [3] Ворсин А. Н. и др., Радиочастотный масс-спектрометр, Издат. АН СССР, Москва 1959.

Došlo 10. 8. 1962.

*Katedra experimentálnej fyziky
Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského
v Bratislave*

РАДИОЧАСТОТНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР

Виктор Мартышович

Резюме

В работе проведен детальный математический анализ действия радиочастотного масс-спектрометра типа Беннета. На основе этого анализа был сконструирован масс-спектрометр с трехступенчатым анализатором. Описана также технология изготовления сеток анализатора. Чувствительность масс-спектрометра $2 \cdot 10^{-2}$ объемного процента. Его можно использовать для определения абсолютного геологического возраста пород калий-аргоновым методом.

HIGH FREQUENCY MASS SPECTROMETER

Viktor Martišovič

Summary

In the paper a precise mathematical analysis of the work of the rf. mass spectrometer Bennett's type is described. On the principle of this analysis a mass spectrometer was constructed the analyser type of which is composed of three stages. The production of the grids of the analyser is described too. The constructed mass spectrometer has a sensitivity of $2 \cdot 10^{-2}$ volume percent and it could be possible to use it for the measuring of the absolute age of minerals by means of argonium-calcium method.