



# SPEKTROMETRIA MAS

GOLUS KATARZYNA  
FIZYKA TECHNICZNA  
SEM. VIII




# **TECHNIKA SPEKTROMETRII MAS.**

# I. ZASADA OGNISKOWANIA WIĄZEK JONOWYCH JEDNORODNYM POLEM MAGNETYCZNYM I RADIALNYM POLEM ELEKTRYCZNYM.

Spektrometria mas znajduje szerokie zastosowania w bardzo różnorodnych badaniach fizycznych i fizykochemicznych. Pomiar sprowadza się bezpośrednio do wyznaczania tylko jednego lub najwyżej trzech parametrów charakteryzujących daną wiązkę jonową:

- masy jonów
- zawartości jonów poszczególnych mas w wiązce
- i ich energii.



Za pomocą spektrometru mas można z interesującej nas próbki gazowej, cieczy lub ciała stałego uzyskać wiązkę jonową, przeprowadzić jej rozdzielenie w zależności od mas jonów zawartych w wiązce, a następnie pomierzyć natężenia prądów jonowych odpowiednich mas.

Obok źródła jonów i układu pomiarowego trzecią ważną częścią aparatury jest układ analizujący wiązkę. Do analizy najczęściej stosuje się jednorodne sektorowe pole magnetyczne, rzadziej radialne pole elektryczne lub kombinacje obu takich pól. Mają one własność ogniskowania, tj. wytwarzania obrazu przedmiotu, oraz własność dyspersji mas. Ta druga pozwala na uzyskiwanie widma mas badanej wiązki jonowej, co w następstwie umożliwia jej analizę.

## I.I.SEKTOROWE POLE MAGNETYCZNE.

Założmy, że w jednorodne pole magnetyczne o kącie rozwarcia  $\phi_m$ , dla którego wektor indukcji magnetycznej równy jest  $B$ , wchodzi prostopadle do  $B$  rozbieżna wiązka jonów. Ładunek jonów oznaczmy  $q=ne$ , gdzie  $e$  jest ładunkiem elementarnym, zaś  $n$ - krotnością jonizacji. Masę jonów w gramach oznaczmy symbolem  $m$ , zaś w jednostkach masy atomowej- $M$ . Oznaczając prędkość jonu symbolem  $v$ , a promień krzywizny toru w polu magnetycznym  $r$ , możemy zapisać równość siły dośrodkowej i siły Lorentza:

$$\frac{mv^2}{r} = qvB$$

a stąd wyrażenie na promień krzywizny toru w polu magnetycznym:

$$r = \frac{mv}{qB}$$

Z ostatniej zależności widzimy, że promień krzywizny toru jest wprost proporcjonalny do pędu jonu. Ponieważ jony rozbieżnej wiązki, zakreślające okręgi promieniami tej samej wartości, będą po wyjściu z pola magnetycznego ogniskowane z powrotem, wynika stąd, że sektorowe jednorodne pole magnetyczne jest analizatorem pędów.

W szczególnym przypadku możemy w pole takie wprowadzić monoenergetyczną wiązkę jonów uzyskaną dzięki przyspieszeniu ich określoną różnicą potencjałów  $U$ :

$$qU = \frac{mv^2}{2}$$

Za pomocą sektorowego pola magnetycznego, działającego na monoenergetyczną wiązkę jonów, można wyznaczać stosunki  $m/q$ , a przy znanej krotności jonizacji wprost masy jonów. W spektrometrze mas, działającym na tej zasadzie, promień krzywizny  $r$  jest stały i określony układem szczelin.






Widmo mas można więc uzyskać w dwojaki sposób:

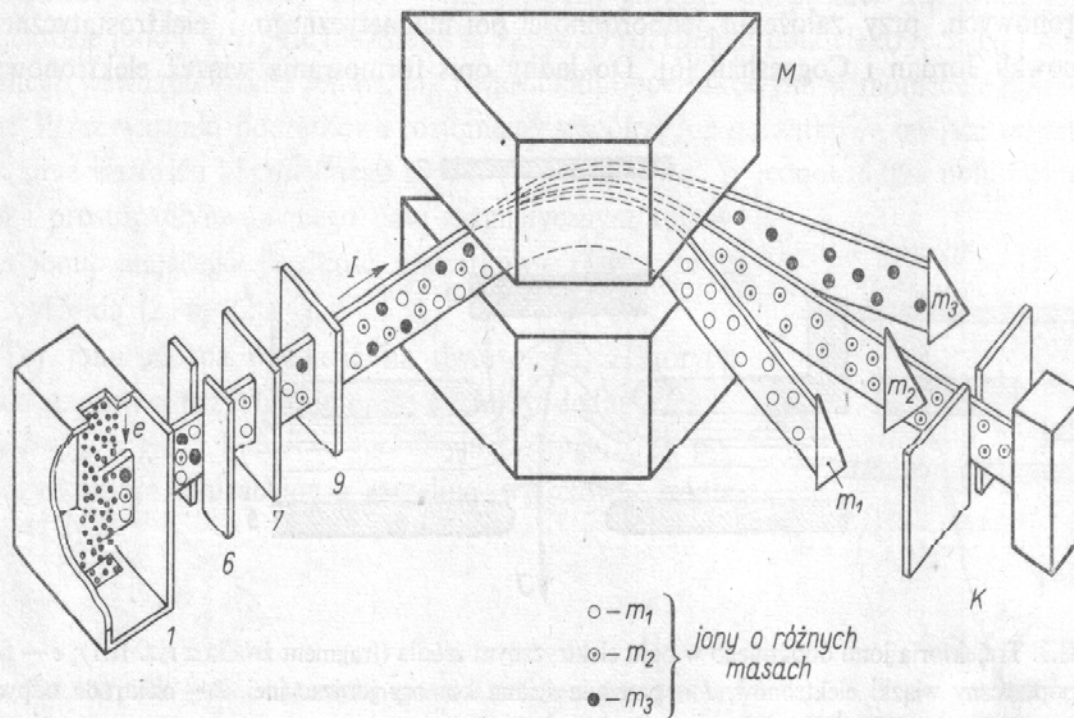
- ustalając napięcie przyspieszające jony  $U$ , a tym samym i ich energię, i zmieniając pole magnetyczne  $B$  lub też odwrotnie
- przy stałym polu magnetycznym zmieniając napięcie przyspieszające.

W spektrometrze mas promień krzywizny określony jest geometrią aparatury, w szczególności układem szczelin, i w czasie pomiaru pozostaje stały.



Na kolektorze spektrometru zostają więc zogniskowane jony o wybranej wartości  $M/q$  w zależności od przyłożonego napięcia przyspieszającego  $U$  i wartości pola magnetycznego  $B$ .

Przy zdejmowaniu widma mas jeden z dwóch ostatnich parametrów ustalamy, drugi zaś zmieniamy. Ponieważ zmiana napięcia przyspieszającego jony może wpływać na własności ogniskujące układu przyspieszającego, zazwyczaj ustalamy napięcie, a tym samym i energię jonów, zmieniamy zaś pole magnetyczne.




Rys. II.2. Kształt wytworzonej w źródle wiązki jonowej oraz zasada działania spektrometru mas z sektorowym polem magnetycznym;  $J$  — wiązka jonowa,  $e$  — wiązka elektronów,  $S_1, S_2$  — szczeliny dla przejścia elektronów,  $I$  — komora jonizacyjna,  $\delta$  — elektroda ogniskująca, 7, 9 — elektrody kolimujące,  $m_1, m_2, m_3$  — masy jonów ( $m_1 < m_2 < m_3$ ),  $M$  — magnes,  $K$  — kolektor

# I.II.DEKTOROWE POLE MAGNETYCZNE TRAKTOWANE JAKO GRUBA SOCZEWKA MAGNETYCZNA.


Jednorodne pole magnetyczne, ograniczone dwiema płaszczyznami przecinającymi się pod kątem, wykazuje dwie podstawowe własności:

- własność ogniskowania monoenergetycznych rozbieżnych wiązek zawierających jony tych samych mas
- własność dyspersji wiązek zawierających jony o różnych masach.



Na podstawie tych własności sektorowych pól magnetycznych można je traktować analogicznie do grubych, chromatycznych soczewek optycznych. Podobnie więc jak dla grubych soczewek optycznych wprowadzamy pojęcie płaszczyzn głównych, ognisk i odległości ogniskowych.

Płaszczyzny ograniczające pole magnetyczne nie pokrywają się z płaszczyznami nabiegunników, lecz są przesunięte poza nie na odległość równą około 0,7 do 0,8 szerokości szczeliny magnesu.




Sektorowe pole magnetyczne ogniskuje nie tylko równoległe wiązki jonów, lecz także rozbieżne, co równoważne jest wytwarzaniu obrazów rzeczywistych przedmiotu. Rolę przedmiotu odgrywa tu szczelina wyjściowa źródła jonów spektrometru.

Zmiana masy, energii lub prędkości jonu powoduje zmianę promienia krzywizny toru cząstki w polu magnetycznym, a w następstwie przesunięcie obrazu.

## **I.III.RADIALNE POLE ELEKTRYCZNE.**


Okładki kondensatora cylindrycznego naładowane do różnych potencjałów wytwarzają pole elektryczne, które działając na naładowaną wiązkę jonów powoduje ich odchylenie. Założmy, że zewnętrzna okładka kondensatora cylindrycznego naładowana jest dodatnio, wewnętrzna ujemnie, pomiędzy nimi zaś istnieje powierzchnia ekwipotencjalna o potencjale zerowym.



Wiązka jonów dodatnich, wchodząc między okładki takiego kondensatora w miejscu zerowej powierzchni ekwipotencjalnej, nie napotyka skoku potencjału i poddana zostaje działaniu tylko radialnego pola elektrycznego.

Zasady ogniskowania wiązek jonowych w polach elektrostatycznych podał Herzog. Sektorowe radialne pole elektryczne, podobnie jak jednorodne pole magnetyczne, w optyce jonowej odgrywa rolę grubej soczewki,





której można przyporządkować odległość ogniskową, podać wyrażenia na odległość ogniska od brzegu pola i odległości płaszczyzn głównych, a także dyspersję i współczynnik dyspersji.

Obok własności ogniskującej soczewka elektryczna ma także własności dyspersyjne. Są one powodowane, podobnie jak w przypadku soczewki magnetycznej, różnymi, w zależności od energii jonów, promieniami krzywizny toru jonów w polu elektrycznym.


## II. SPEKTROMETR POJEDYŃCZO OGNISKUJĄCY.

Do celów analizy izotopowej pierwiastków stosowane są najczęściej spektrometry z pojedynczą soczewką magnetyczną w postaci jednorodnego, sektorowego pola magnetycznego. Jony zostają wytwarzane w źródle w wyniku bombardowania gazu wiązką elektronów bądź drogą termoemisji z gorących anod wolframowych, molibdenowych lub renowych. W obu przypadkach, źródła gazowego z jonizującą wiązką elektronową, jak też termoemisyjnego, rozrzut energetyczny tak powstałych wiązek jonowych jest mały i nie przekracza ułamków eV. Dlatego też przyspieszając stałą różnicę potencjałów  $U$  wytwarzamy prawie monoenergetyczną wiązkę.

Parametry geometryczne spektrometru, kształt i wielkość komory odchyień, ustawienie szczelin-źródła jonów i kolektora, jak też nabiegunniki elektromagnesu określają promień krzywizny toru jonu w polu magnetycznym. Na szczelinie kolektora można więc ogniskować jony żądanych mas zmieniając natężenie pola magnetycznego  $B$ . Wzór ostatni można więc zapisać w postaci wzoru:

$$M = KB^2$$


Spektrometry z pojedynczą soczewką magnetyczną najczęściej są 60 lub 90-stopniowe; promień krzywizny jest rzędu 150 mm, napięcie przyspieszające jony 2 do 4 kV.



Przy odpowiednio wąskich szczelinach i starannym ustawieniu komory w polu magnetycznym można łatwo uzyskać zdolność rozdzielczą 400 do 600, a przy bardziej precyzyjnym wykonaniu części mechanicznych i dobrej stabilizacji napięć i prądów-do 1000.

Spektrometry omawianego typu służą do wyznaczania stosunków izotopowych pierwiastków lub analiz chemicznych i ogólnie do wyznaczania zawartości jonów określonych mas w widmie, a nie do określania dokładnych mas nuklidów.

O jakości spektrometru w pierwszej kolejności decyduje więc dokładność, z jaką udaje się pomierzyć lub porównać prądy jonowe, a nie zdolność rozdzielcza.



W przypadku spektrometru z pojedynczą soczewką magnetyczną pole magnetyczne ogniskuje rozbieżne wiązki jonów tylko w tym przypadku, gdy jony są monoenergetyczne. Ogniskowanie zachodzi tylko w jednej płaszczyźnie, prostopadłej do wektora  $B$ .

Spektrometr taki nazwiemy więc pojedynczo ogniskującym, z ogniskowaniem tylko kierunku. Dyspersja spektrometru jest określona promieniem krzywizny toru w polu magnetycznym i kątem rozwarcia pola magnetycznego.


## **II.1. ZDOLNOŚĆ ROZDZIELCZA POJEDYŃCZO OGNISKUJĄCEGO SPEKTROMETRU MAGNETYCZNEGO.**

Własności dyspersyjne sektorowych pól magnetycznych umożliwiają rozdzielenie jonów o różnych masach. Jednak wobec skończonej szerokości linii widmowych rozdzielenia może być wystarczające tylko dla dostatecznej różnicy mas, przy mniejszej zaś sąsiednie linie częściowo mogą nakładać się lub w ogóle pozostawać nierozdzielone.

Jeżeli dla dwóch sąsiednich mas  $M$  i  $M + \Delta M$  stwierdzamy rozdzielenie, to zdolnością rozdzielczą spektrometru  $R$  nazywamy stosunek  $M$  do różnicy mas  $\Delta M$ :

$$R = \frac{M}{\Delta M}$$

Zdolność rozdzielcza spektrometru zależna jest więc nie tylko dyspersji pola magnetycznego, lecz także od szeregu czynników, które mają wpływ na kształt linii widmowych,




a także od przyjętej miary rozdzielania dwóch sąsiednich linii widmowych, tj. od określenia  $\Delta M$ .

Zdolność rozdzielczą spektrometru można powiązać z dyspersją i szerokościami szczelin: szczeliny wejściowej spektrometru, tj. szczeliny źródła jonów i szczeliny wyjściowej.



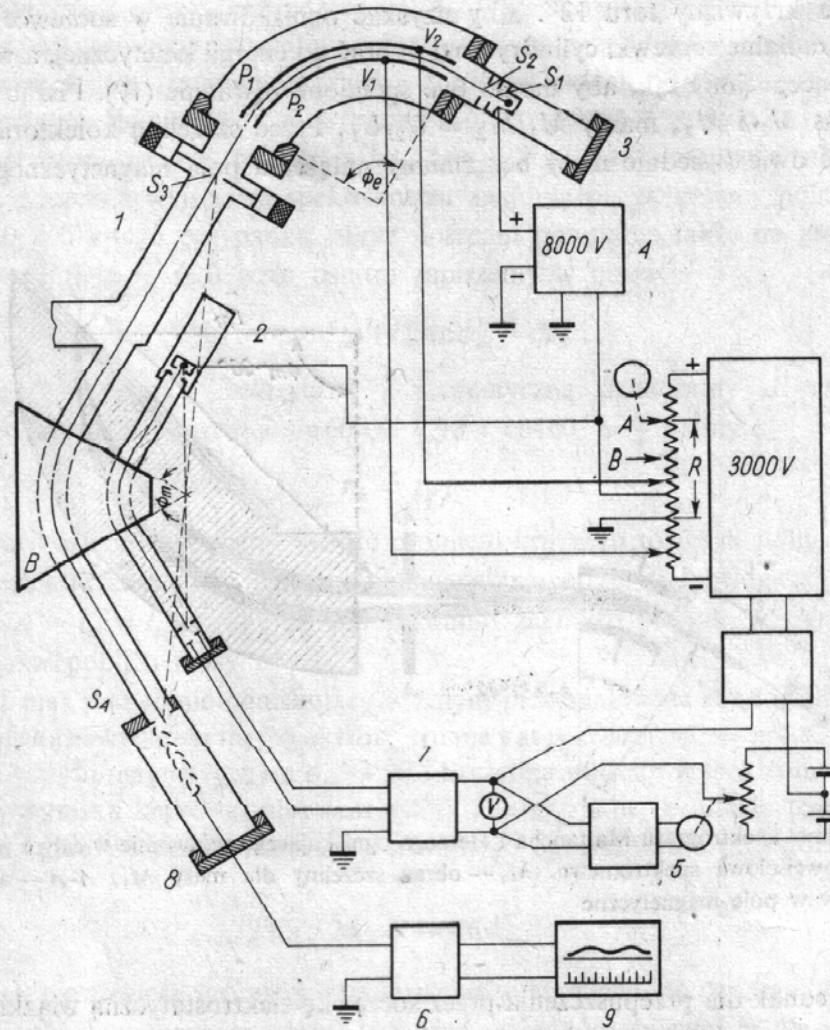
### III. SPEKTROMETRY PODWÓJNIE OGNISKUJĄCE.

Maksymalna zdolność rozdzielcza, jaką można uzyskać stosując pojedynczą soczewkę magnetyczną, nie przekracza 2000-3000. Taka wartość zdolności rozdzielczej nie wystarcza do rozdzielenia dubletów i dokładnego wyznaczenia mas nuklidów. Przeszło dwudziestokrotnie wyższą zdolność rozdzielczą można uzyskać stosując układy pól: radialne pole elektryczne i jednorodne pole magnetyczne. Rozbieżna wiązka jonów o różnych energiach lub prędkościach może być w polach takich ogniskowana jedynie w zależności od mas jonów wchodzących w skład wiązki. Możemy więc powiedzieć, że układ takich pól ma własność podwójnego ogniskowania-kierunkowego rozbieżnej wiązki jonowej i energetycznego-jonów tych samych mas, lecz różnych energii.



W spektrometrze podwójnie ogniskującym rozbieżna i niejednorodna energetycznie wiązka jonów wchodzi w radialne pole elektryczne. Pole takie jest analizatorem energii, co oznacza, że po przejściu pola wiązka ulegnie dyspersji energetycznej. Gdyby wiązka składała się z jonów o dwóch różnych wartościach energii, na miejsce pojedynczego obrazu szczeliny wyjściowej spektrometru otrzymalibyśmy dwa obrazy szczeliny, dla każdej wartości energii oddzielnie.

Spektrometr podwójnie ogniskujący zbudował A.O.Nier z współpracownikami. Za pomocą spektrometru można metodą elektrometryczną zarówno mierzyć natężenie prądów jonowych różnych mas i udział ich w widmie, jak też wyznaczać dokładne masy atomowe.



Rys. I.11. Spektrometr podwójnie ogniskujący według Niera; 1 — spektrometr główny, 2 — spektrometr pomocniczy, 3 — źródło jonów, 4 — wysokie napięcie, 5, 6 — wzmacniacz, 7 — wzmacniacz różnicowy, 8 — fotopowielacz, 9 — samopis




# **METODY UZYSKIWANIA WIĄZEK JONOWYCH.**

# I. ŹRÓDŁA JONÓW SPEKTROMETRÓW MAS.

Źródła jonów, służące do wytwarzania ukierunkowanych strumieni jonów, są jednym z najważniejszych elementów spektrometru mas. Różnice konstrukcyjne źródeł jonów wynikają głównie z różnych sposobów wytwarzania oraz formowania strumieni jonowych.

W stosowanych obecnie spektrometriach mas analizę jonów w zależności od wartości stosunku  $m/e$ , a przy jednakowych ładunkach wszystkich jonów - w zależności od masy, przeprowadza się przy użyciu jednorodnego sektorowego pola magnetycznego. W związku z tym przed źródłami jonów stawiane są wysokie wymagania dotyczące monoenergetyczności wytwarzanego w nich strumienia jonów.



Różnice energii poszczególnych jonów w strumieniu nie mogą przekraczać kilku eV przy całkowitej energii strumienia jonów wynoszącej kilka keV.


Stosowane są następujące metody wytwarzania strumieni jonów:

- jonizacja atomów lub cząsteczek za pomocą bombardowania elektronami
- jonizacja przy wykorzystaniu różnych typów wyładowania w gazie
- termiczna emisja jonów z powierzchni ciał stałych.



W zależności od stosowanego mechanizmu jonizacji rozróżniamy następujące typy źródeł jonów:

- źródła jonów z jonizująca gaz wiązką elektronową
- źródła jonów działające na zasadzie jonizacji powierzchniowej
- źródła z termiczną emisją jonów z powierzchni ciał stałych
- źródła łukowe
- źródła iskrowe.


- 
- Najważniejszymi elementami źródeł jonów są:
- komora jonizacji
  - układ szczelin wyciągających jony z obszaru jonizacji-układ ekstrakcji jonów
  - układ formujący wyciągnięte jony w wiązkę jonową-układ ogniskujący
  - układ przyspieszający jony do żądanej energii.






Podstawowymi zaś parametrami charakteryzującymi źródła jonów są:

- natężenia całkowitego prądu jonowego  $I^+$ , wychodzącego ze źródła w postaci zogniskowanej wiązki jonów
- gęstość prądu jonowego  $j$
- skład wiązki jonów
- rozrzut energetyczny wytwarzanych jonów  $\Delta U$
- sprawność źródła, zdefiniowana stosunkiem liczby wyprodukowanych jonów do liczby atomów lub cząsteczek obojętnych dostarczonych do źródła


- 
- wydajność względna prądu elektronowego  $R$ , określona stosunkiem liczby uzyskanych jonów do liczby elektronów zużytych na jonizację
  - jasność układu jonowo-optycznego  $k$  określona stosunkiem liczby jonów wyprowadzonych ze źródła w postaci zogniskowanej wiązki, do całkowitej liczby jonów powstałych w źródle w jednostce czasu.



W różnych typach źródeł zachodzą pewne procesy niekorzystne dla pracy źródła. Są one spowodowane tym, że część przyspieszanych jonów bombarduje elektrody przyspieszające i ogniskujące źródła, dzięki czemu na powierzchniach tych elektrod powstają ładunki powierzchniowe oraz zachodzą takie procesy, jak emisja wtórna elektronów i jonów czy powstawanie warstw półprzewodnikowych.

## **II.METODA JEDNOKOLEKTOROWA.**


Spektrometr mas typu Niera zaopatrzony w kolektor albo powielacz jonowy z odpowiednim wzmacniaczem umożliwia otrzymanie widma masowego. Jednakże najczęściej pomiaru składu izotopowego jakiegoś pierwiastka dokonujemy korzystając z dogodnego związku chemicznego zawierającego ten pierwiastek. W takich przypadkach widmo mas jest bardziej skomplikowane, gdyż poszczególne wierzchołki mogą pochodzić od pojedynczo lub wielokrotnie naładowanych jonów tych cząsteczek oraz fragmentów ich dysocjacji.



Najdogodniejszymi substancjami w analizie izotopowej są gazy, gdyż przy wykorzystaniu gazowego źródła jonów możemy analizować na przemian próbkę i wzorzec w celu wyeliminowania błędu systematycznego. W przypadku pierwiastków nie tworzących związków gazowych lub łatwlotnych par, analizę izotopową najczęściej przeprowadza się stosując termoemisyjne źródło jonów. Przy tym używa się takich związków chemicznych, które zapewniają dużą wydajność jonów.

### **III.METODA DWUKOLEKTOROWA.**

Istotnym mankamentem metody jednokolektorowej jest to, że podczas pomiaru natężenia prądu jednej z wiązek jonowych wartość natężenia drugiej nie jest znana. Może być ono zmierzone w chwilę później, w odstępie czasu potrzebnym na zmianę natężenia prądu elektromagnesu i całkowitego naładowania się pojemności wejściowej elektrometru. Jeżeli natężenia prądów jonowych zmieniają się w czasie, to takie postępowanie może prowadzić do znacznych błędów w pomiarze stosunków natężeń tych prądów. W tym przypadku gdy zmiany natężenia są niezbyt duże i przebiegają w sposób regularny, błąd systematyczny mierzonego stosunku prądów jonowych można wyeliminować sposobem często stosowanym w praktyce.



Natężenia prądów mierzy się w równych odstępach czasu, a ich stosunek oblicza się z wzoru opartego na założeniu liniowych zmian natężenia w krótkich odstępach czasu.

Najlepszym jednakże rozwiązaniem jest jednoczesny pomiar natężeń prądów jonowych  $I_1$  i  $I_2$  metodą dwukolektorową. Idea zastosowania dwóch kolektorów pochodzi jeszcze od Astona, zaś praktycznie została zrealizowana przez Strausa do pomiarów składu izotopowego niklu. Nier pierwszy zastosował do pomiarów prądów jonowych elektrometry lampowe i doprowadził tę metodę do bardzo wysokiej precyzji.

# Spektrometr masowy IsoPrime







# Spektrometr masowy Delta S



# Spektrometr scyntylacyjny



# Spektrometr alfa



# Spektrometr absorbcji atomowej





Dziękuję za uwagę!