

Hmotový spektrometr Ústavu fyzikální chemie ČSAV

VLADIMÍR ČERMÁK, VLADIMÍR HANUŠ a MIROSLAV PACÁK

Ústav fyzikální chemie Československé akademie věd, Praha

621.384.8

Stručný popis konstrukce hmotového spektrometru Nierova typu s úpravami, které umožnily širší použitelnost přístroje, a s pomocným vybavením pro napájení elektrických obvodů, pro kontrolu chodu přístroje a pro registrační záznam hmotových spekter. Vlastnosti zařízení byly ověřeny několika lety praktického používání.

Hmotová spektrometrie byla do nedávna oborem, v němž se u nás vůbec nepracovalo, ačkoliv četné problémy by byly hmotovým spektrometrem dobře řešitelné, hlavně v oblasti analýsy plyné fáze a přesného měření poměru isotopů [1–3]. Přístroje nebylo možno dovážet. Situace se změnila v r. 1953, když byla dokončena stavba hmotového spektrometru v Ústavu fyzikální chemie ČSAV. Později byl sestaven hmotový spektrometr také ve VÚVETu [4]. Funkce přístroje v Ústavu fyzikální chemie byla dobře ověřena několikaletým provozem a použitím k analýsám, ke stanovení isotopických poměrů i k jiným účelům, a proto je dnes možno věcně referovat o konstrukčních podkladech a dosažených výsledcích.

V hmotové spektrometrii jde v podstatě o přesné měření množství kladně nebo záporně nabitých iontů

o určitém poměru hmoty a náboje, $\frac{m}{e}$. Konstrukce

přístroje je proto zaměřena na tuto funkci na rozdíl od hmotových spektrografů, kterými se přesně určuje hmota iontů. Rozlišovací schopnost hmotových spektrometrů je proto menší a jejich iontová optika je jednodušší. Zato se kladou velké požadavky na citlivost a reprodukovatelnost měření malých iontových proudů řádu 10^{-10} až 10^{-15} A, v některých případech až 10^{-19} A, a na správnou funkci zdroje iontů. K ionisaci atomů a molekul plynů a par používá určitá skupina přístrojů elektrony, vznikající termoemisi. Zdroj iontů produkuje monoenergetické

ionty, které je možno rozlišit podle poměru $\frac{m}{e}$ v magnetickém poli. Tyto typy spektrometrů jsou v použití značně univerzální a jsou prozatím nejvíce propracovány a provozně vyzkoušeny. Jiné přístroje, tzv. dynamické, v nichž elektrické nebo magnetické pole je časově rychle proměnné, mají použití omezenější a speciálnější [5].

Pokud jde o vakuovou část a konstrukci zdroje, je hmotový spektrometr Ústavu fyzikální chemie ČSAV — jako většina soudobých přístrojů — podoben přístroji A. O. Niera [6]. Některé části však byly řešeny odlišně a řada elektronických obvodů je zcela původní konstrukce. Protože smyslem tohoto článku není podrobně popisovat konstrukci jednotlivých částí, zmíníme se spíše o rozdílech vzhledem k Nierově typu.

Jednotlivé části přístroje

1. Trubice vyčerpávaná na vysoké vakuum, v níž je umístěn zdroj a sběrač iontů.

2. Zdroj iontů.

3. Sběrač iontů, který zachycuje ionty o určitém poměru $\frac{m}{e}$, rozdělené v magnetickém poli.

4. Elektromagnet k analýze iontů podle poměru $\frac{m}{e}$.

5. Pomocný elektromagnet k fokusaci ionisujících elektronů ve zdroji iontů (zdrojový magnet).

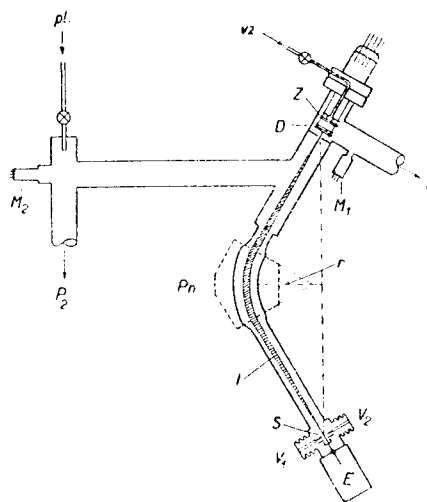
6. Vysokovakuové čerpací zařízení s měřidly vakua.

7. Zařízení k dosování analysovaných vzorků a ke vypouštění vzorků do iontového zdroje.

8. Elektronické obvody hlavní.

9. Elektronické obvody pomocné.

1. Trubice je sestavena místo z inconelu z měděných trubek 49/45 a 33/30 normální obchodní jakosti (obr. 1).



Obr. 1. Schéma trubice hmotového spektrometru.

Z - zdroj iontů, S - sběrač iontů, P_1, P_2 - přívody k difusním vývěvám, M_1, M_2 - vakuové měřky, D - diafragma, Pn - pólové nástavce, E - část s elektrometrickou tetradou a vysokohomovými odpory, I - iontový svazek fokusovaný směrově, V_1, V_2 - ventily pro přenos posuvu štěrbin, v_2 - přívod vzorků do zdroje, p_1 - přívod plynů do trubice pro studium disociací srážkou, r - poloměr dráhy centrálního paprsku rovný 152 mm.

V nynější úpravě je prostor zdroje oddělen od ostatního prostoru trubice diafragmou s otvorem $12 \times 0,5$ mm a obě části trubice se čerpají samostatně difusními vývěvami. Otvor v diafragmě umožňuje iontům průlet do magnetického pole, ale podstatně omezuje proudění plynů z prostoru zdroje do trubice, které by vedlo k zvýšení tlaku v trubici a k defokusaci iontového svazku na dráze ke sběrači iontů srážkami s neutrálními molekulami.

Tímto uspořádáním, které mají všechny dnešní hmotové spektrometry, jsme řádově zvýšili citlivost přístroje, protože při určování malých koncentrací látek řádu 10^{-4} % a menších je možné vpouštět vzorky do zdroje pod vyšším tlakem než dříve.

Zvětšuje-li se tlak v trubici úmyslně vpouštěním plynů o různé molekulární váze, umožňuje toto uspořádání s dvojím čerpáním studovat disociace urychlených iontů

Ionisující proud I_1 vytváří na odporu R_g napětí $I_1 \cdot R_g$. Toto napětí je porovnáváno se stálým referenčním napětím U_R ; rozdíl obou je obrazem proměnné složky (kolísání) proudu I_1 . Po zesílení v řídicím zesilovači působí zmíněný rozdíl na regulační stupeň, přes který je napájen budicí generátor. Přibližně sinusové napětí generátoru je v dostatečně širokém rozmezí přímo úměrné napájecímu

napětí z regulačního stupně. Střídavým napětím generátoru je buzen dvojitý výkonový stupeň, který dodává energii pro žhavení katody. Obvod je uspořádán tak, že působí stabilizačně, takže jsou potlačeny všechny odchylky I_1 kromě těch, které zavádíme úmyslně změnou U_R nastavením potenciometru R_d . V řídicím zesilovači bylo využito předností kladné zpětné vazby podle zásad uvedených v práci [12].

b) Zdroj urychlovacího napětí a napětí fokusačních elektrod

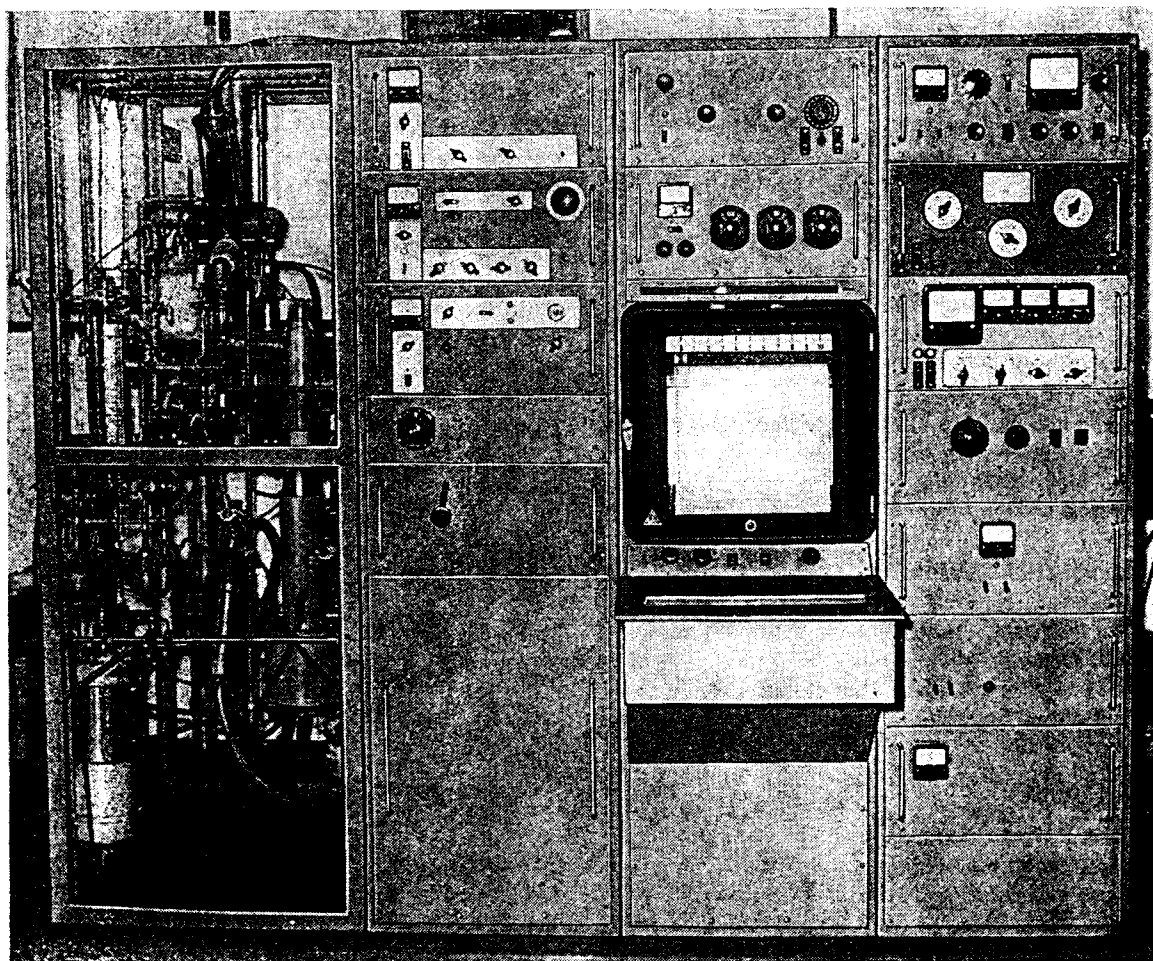
Byly sestaveny dva zdroje: bateriový a elektronicky stabilizovaný. Bateriový zdroj používá baterie rozhlasového typu 120 V, které jsou uloženy v bezpečném uspořádání v izolované kostře a jsou spojeny do série. Přepínačem je možno nastavit potřebné napětí až do 2000 V po stupních asi 120 V. Bateriový zdroj je jednoduchý a spolehlivý, má však značné rozměry a váhu. Proto byl během času nahrazen elektronickým stabilizátorem. Aby provozní vlastnosti stabilizátoru nebyly vykoupeny rozměrným referenčním zdrojem, bylo navrženo a vyzkoušeno zapojení stabilizátoru s výstupním napětím souvisle nastavitelným od 250 do 2350 V, v němž pro uspokojivé výsledky (stálost napětí lepší než 10^{-4}) stačí jako referenční zdroj obyčejná suchá baterie 4,5 V [13].

Zdroj napětí se připojuje do série s napětím potencio-
metru, napájeného stabilizátorem napětí pro hlavní magnet. Tento dělič, označený jako měřicí (obr. 4 a 6) umožňuje měnit urychlovací napětí v iontovém zdroji ve stupních po 0,10 V v rozsahu 400 V, nebo 0,05 V v rozsahu 200 V při kterémkoliv urychlovacím napětí a je určen především k zaznamenávání iontového proudu určité hmoty při konstantní hodnotě magnetického pole a k přesnému proměřování tvaru proudových výchylek (peaků) bod po bodu.

Dělič napětí pro jednotlivé elektrody v iontovém zdroji se liší od děliče Nierova tím, že obsahuje pomocný zdroj napětí ± 80 V s potenciometrem pro elektrodu R v iontovém zdroji (obr. 2a) a zdroj napětí ± 450 V s potenciometrem pro odchylovací napětí na destičce D_2 .

c) Stabilizátor napětí pro hlavní elektromagnet a regulátor proudu v magnetu

Spojité, přiměřeně pozvolné měnění magnetického pole, potřebné pro záznam hmotových spekter, umožňuje obvod podle obr. 6. Skládá se ze stabilizátoru napětí, dále z regulátoru proudu zapojeného do série s vinutím magnetu a z pomocného stabilizátoru pro žhavení regulačních elektronek. Oba stejnosměrné stabilizátory jsou degenerativního typu a využívají vlivu nestabilizovaného



Obr. 7. Celkový pohled na přístroj.

Vlevo: trubice spektrometru s příslušenstvím. V levé skříni shora: obvody elektrometrického stupně a jeho napájecí stabilizátor — stejnosměrný zesilovač s kontaktním modulátorem — automatický přepínač rozsahu — zdroj vysokého napětí 2200 V (bateriový). V prostřední skříni: fokusační dělič — měřicí dělič — registrační přístroj MAW EPP 09, rozsah 100 mV — manipulační pult s vesta-

věnými měřidly urychlovacího napětí a proudu v hlavním magnetu. V pravé skříni: napájecí obvod pro zdrojový magnet — ionizační vakuometry — stabilizátor proudu ionisujících elektronů — programová a řídicí část obvodu hlavního magnetu — pomocný stabilizátor žhavení — stabilizátor napětí pro hlavní magnet — usměrňovač pro stabilizátor napětí.

žhavicího napětí zesilovací elektronky na stálost výstupního napětí v úpravě podle *Ellenwooda* [14].

Stabilisátor napětí pro magnet má napětí 450 V, proud až 125 mA. Při použití anodových baterií jako referenčního zdroje U_R je nestálost výstupního napětí asi 10^{-5} při kolísání vstupního střídavého napětí $\pm 10\%$. Při plném odběru proudu je střídavý zbytek asi 5 mV.

Regulační obvod proudu v magnetu tvoří čtyři elektronky UBL21, zapojené paralelně jako triody; napětí jejich řídicích mřížek se spojitě mění ve zvoleném oboru napětí ($U_{g1} - U_{g2}$) rychlostí, určenou útvarem RC (obr. 6). Tím se vytváří regulační program. Elektronky regulátoru jsou žhaveny z pomocného stabilisátoru napětí ± 55 V, jehož se používá zároveň pro programový útvar v mřížkovém obvodu.

V současné době je používán nový stabilisátor se zvětšeným výkonem pro dosažení větší intensity pole hlavního magnetu (proud až 250 mA). Programová část využívá opět nabíjení kondensátoru přes odpor, je však sdružena přímo s hlavním regulačním obvodem stabilisátoru [15].

d) Elektrometrický zesilovač iontových proudů

K měření iontového proudu a k registraci hmotových spekter používáme elektrometrickou soustavu s klasickým elektrometrickým stupněm v zapojení podle *Bartha* [16] a zesilovačem se silnou zápornou zpětnou vazbou. Tím je dosaženo zkrácení časové konstanty vstupního obvodu a rozšíření lineární oblasti měření iontového proudu na rozsahy v poměru 1 : 300 (tj. 100 mV až 30 V pro plnou výchylku). Je možno také použít robustní měřicí přístroje, např. registrační přístroj na principu automatického kompensátoru Regula nebo EPP 09 (NDR). Použitý klasický elektronkový elektrometr je konservativním řešením úkolu; přesto bylo dosaženo velmi dobrých výsledků: střední kvadratická hodnota šumu odpovídá asi $1 \cdot 10^{-15}$ A, * dlouhodobá stálost obvodu 10 mV/hod.

Původně bylo použito stejnosměrného třístupňového zesilovače s poměrně velkými katodovými odpory jako symetrisačním prvkem a záporně napojenými odporovými děliči nebo lépe destičkovými anodovými bateriemi jako prvky vazebními. Celá soustava byla napájena z akumulátorů a baterií.

Nyní se signál z elektrometrického stupně zesiluje v zesilovači s modulací kontaktním modulátorem. Po zesílení je signál demodulován diodovým fázovým detektorem. Použitá úprava umožňuje dosáhnout lineárního rozsahu signálu 1 mV až 100 V na výstupní straně, zesílení ve smyčce zpětné vazby až 10 000 a prakticky dokonalé stálosti při napájení přímo ze sítě [17]. Bateriové napájení vlastního elektrometrického stupně bylo nahrazeno napájením z elektronkového stabilisátoru [18].

e) Automatický volič citlivosti registrátoru

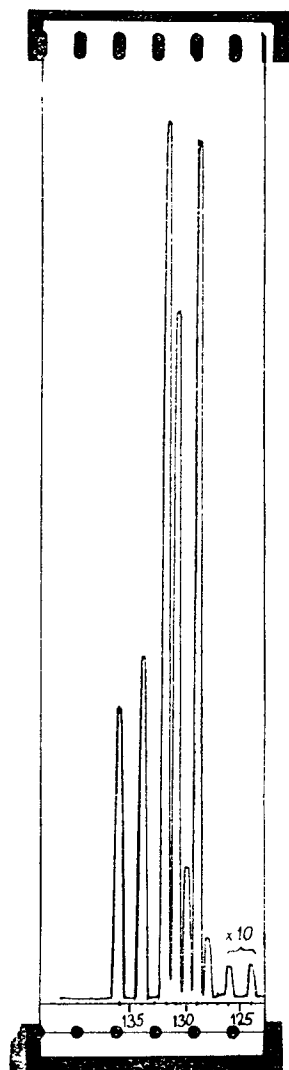
Elektrometrická soustava byla doplněna automatickým přepínačem rozsahů pro urychlení záznamu a proměřování hmotových spekter [19]. Přístroj nastaví samočinně a dosti rychle vhodný rozsah podle velikosti právě měřeného iontového proudu, takže záznam na registračním přístroji zůstává ve stupnici a má vhodnou velikost. Současně se zaznamená nastavený rozsah na okraji záznamu spektra, takže je usnadněno jeho správné vyhodnocení. Přístroj má přepínač rozsahu, poháněný servo-

motorkem nebo ručně; do něho vstupuje signál S_c z elektrometrického zesilovače a je podle nastavené polohy přepínače redukován na hodnotu S_r , která je vedena do registračního přístroje. Současně je hodnota S_r vedena do elektronkového diskriminátoru, který zjišťuje, zda je pod, mezi nebo nad dvěma určitými mezními hodnotami. Diskriminátor uvede v chod servomotor, který otáčí přepínačem rozsahu v takovém směru, aby redukováný signál ležel mezi uvedenými mezními hodnotami, které určují optimální měřicí obor registračního přístroje. Přepínač je spojen s výřadem polohy a jeho údaj se elektricky přenáší na stupňový registrační mechanismus pro záznam rozsahu.

Celkový pohled na přístroj je na obr. 7. Je to typ určený k použití v laboratoři. Jednotlivé elektronické obvody jsou sestaveny v jednotky vyjímatelné jako celek z panelového stojanu, a dosovací zařízení není řešeno jako samostatná část s univerzálním použitím (pro plyny a kapaliny) jako u komerčních typů, ale upravuje

Obr. 8. Hmotové spektrum isotopů xenonu.

Šířka výstupní štěrbinu ze zdroje iontů 0,3 mm, šířka štěrbinu sběrače iontů 0,65 mm. Dosažená rozlišovací schopnost (asi 135) je rovna 85 % teoretické hodnoty.



se podle potřeby a povahy práce. Příklad záznamu, ověřující rozlišovací schopnost, je na obr. 8.

Závěr

Přístroj jako celek pracuje spolehlivě. Byl použit k analýsám vzácných plynů [20], kontrolám čistoty plynů, rozborům směsí organických látek [21], stanovení isotopického poměru ^{14}N — ^{15}N , ^{16}O — ^{18}O [22, 23], k studiu struktury iontů v plynné fázi [24, 25], k sledování reakcí iontů s molekulami [26] ap. Dosažené výsledky a zkušenosti nemohou být bohužel uplatňovány v širší míře, protože v Ústavu fyzikální chemie nejsou výrobní možnosti pro stavbu více kusů. Může jich však být využito při návrzích zdokonalených typů v některém výrobním závodě a k srovnání s výsledky z jiných pracovišť v hmotové spektrometrii u nás.

[29. 4. 1959]

Literatura

- [1] Rik, G. R.: Mass spektroskopija. Moskva: Gostechizdat 1953.
- [2] Ewald, H. - Hintenberger, H.: Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie. Weinheim 1953.
- [3] Barnard, G. P.: Modern Mass Spectrometry. London 1954.

* Ve stojanu přístroje je vlivem otřesů stabilita o něco menší (asi $3 \cdot 10^{-15}$ A).

- [4] Ondráček, M.: Slaboproudý Obzor 16 (1955), str. 593
17 (1956), str. 517.
- [5] Podskalský, E.: Slaboproudý Obzor 16 (1955),
str. 140.
- [6] Nier, A. O.: Rev. Sci. Instr. 18 (1947), str. 398.
- [7] Wells, G. F. - Melton, C. E.: Rev. Sci. Instr. 28
(1957), str. 1065.
- [8] Stevenson, D. P. - Schissler, D. O.: J. Chem. Phys.
29 (1958), str. 282.
- [9] Zacharias, J. R.: Phys. Rev. 94 (1954), str. 751.
- [10] Ridenour, L. N. - Lampson, C. W.: Rev. Sci. Instr.
8 (1937), str. 162.
- [11] Graham, R. L. - Harkness, A. C. - Thode, G. H.:
J. Sci. Instr. 24 (1947), str. 119.
- [12] Pacák, M.: Slaboproudý Obzor 18 (1957), str. 583.
- [13] Pacák, M.: Slaboproudý Obzor 20 (1959), str. 306.
- [14] Ellenwood, G. J.: J. Res. Nat. Bur. Stand. 43 (1949),
str. 251.
- [15] Pacák, M.: Electronic Engineering (v tisku).
- [16] Barth, G.: Z. Physik 87 (1934), str. 399.
- [17] Pacák, M. - Hládek, L.: Slaboproudý Obzor 20 (1959),
str. 423.
- [18] Pacák, M.: Slaboproudý Obzor 19 (1958), str. 836.
- [19] Pacák, M.: Slaboproudý Obzor 19 (1958), str. 62.
- [20] Čermák, V.: Chem. průmysl 7 (1957), str. 8.
- [21] Čermák, V. - Hanuš, V.: Chem. průmysl 9, 34 (1959),
str. 235.
- [22] Zeman, A. - Čermák, V.: Chem. listy 51 (1957), str. 818.
- [23] Černá, J. - Šorm, Fr. - Čermák, V.: Chem. listy 51
(1957), str. 1932.
- [24] Hanuš, V. - Čermák, V.: Collection 24 (1959), str. 1602.
- [25] Hanuš, V.: Nature (v tisku).
- [26] Čermák, V. - Hermann, Z.: Collection (v tisku).

Масс - спектрометр Института физической химии ЧСАН. Краткое описание конструкции модификации масс-спектрометра Нира, позволяющей более широкое применение прибора, со вспомогательным оборудованием для питания электрических цепей, для контроля работы прибора и для записи спектров масс. Свойства установки были проверены в течение нескольких лет при практической эксплуатации.

Massenspektrometer des Institutes für physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften (ČSAV). Kurze Beschreibung der Konstruktion eines Massenspektrometers nach Nier einschliesslich Verbesserungen, welche eine Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten des Gerätes zu erzielen gestatten, sowie Hilfseinrichtungen zur Speisung der elektrischen Geräte, zur Kontrolle der Funktion des Spektrometers und zur Registrierung der Spektre. Die vorteilhaften Eigenschaften des Gerätes wurden während jahrelangen praktischen Betrieb unter Beweis gestellt.

The mass spectrometer of the Physical Chemistry Institute of the Czechoslovak Academy of Sciences. A short description of the design of a Nier-type mass spectrometer is presented together with the modifications enabling the instrument to be used more universally; auxiliary equipment is described for feeding the electrical circuits, checking the functioning of the instrument, and registering the mass spectra. The qualities of the equipment have been confirmed by several years of practical use.

Spectromètre de masse de l'Institut de la Chimie Physique de l'Académie des Sciences Tchécoslovaque. Brève description de la construction du spectromètre de masse type de Nier avec accommodations qui ont permis une plus large application de l'appareil qui comporte un équipement accessoire pour l'alimentation des circuits électriques, pour le contrôle de la marche de l'appareil et pour l'enregistrement des spectres de masse. Les propriétés de l'installation ont été vérifiées par plusieurs années de l'utilisation pratique.