

磁质谱高丰度灵敏度阻滞过滤器研制与性能测试

袁祥龙, 沈小攀, 翟利华, 李飞腾, 邓 虎, 徐 江, 冯 磊, 李志明

(西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

摘要: 阻滞过滤器是商用磁质谱仪提高丰度灵敏度的关键部件。本研究基于离子光学基本原理, 利用离子光学仿真软件 SIMION8.1 设计了由 5 个电极构成的阻滞过滤器, 其结构小巧, 尺寸仅为 $(40 \times 50 \times 50) \text{ mm}^3$ 。在能量筛选基础上, 该阻滞过滤器还具备方向筛选功能, 极大地增强了对杂散离子的滤滞能力。将该阻滞过滤器应用于国产热表面电离质谱仪, 并进行不同电压条件下传输效率和丰度灵敏度的测试。结果表明, 在不影响主离子束传输效率和峰形的基础上, 该阻滞过滤器成功将该仪器的丰度灵敏度指标从 $< 2 \times 10^{-6}$ 提升至 $< 5 \times 10^{-9}$, 丰度灵敏度极限为 2×10^{-9} , 优于目前商用热表面电离质谱仪。本文所设计的阻滞过滤器可为国产高性能磁质谱仪的研制提供重要的技术支撑。

关键词: 热表面电离质谱(TIMS); 丰度灵敏度; 阻滞过滤器; 杂散离子; 传输效率

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)05-0600-09

doi: 10.7538/zpxb.2024.1008

Development and Performance Evaluation of High Abundance Sensitivity Retarding Filter for Magnetic Mass Spectrometer

YUAN Xiang-long, SHEN Xiao-pan, ZHAI Li-hua, LI Fei-teng, DENG Hu,

XU Jiang, FENG Lei, LI Zhi-ming

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

Abstract: Abundance sensitivity is an important technical index of magnetic mass spectrometer, which describes the extent to which the tailing of intense ion peaks at a mass number in its neighborhood affects the weak ion peaks during isotope ratio measurement. It is particularly important in the measurement of isotope ratios containing low abundance nuclides, such as $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$. However, the abundance sensitivity of magnetic mass spectrometer is only of the order of 10^{-6} without taking additional technical measures. To further improve the abundance sensitivity, the techniques of tandem mass spectrometer, such as magnetic-electric, magnetic-magnetic and magnetic-electric-quadrupole tandem mass spectrometer, and retarding filter can be adopted. In fact, while various tandem mass spectrometer techniques can effectively improve the abundance sensitivity of an instrument, they also significantly increase the size, complexity, and cost of instrument, and therefore are not widely used. In contrast, due to its simple structure, small size, and excellent performance, the retarding filter has become a key component for commercial magnetic

mass spectrometers to improve abundance sensitivity. Based on the basic principles of ion optics, a retarding filter consisting of five electrodes with a compact structure of only $(40 \times 50 \times 50) \text{ mm}^3$ was developed by utilizing the ion optics simulation software SIMION8.1. In addition to the function of energy retarding, the retarding filter also has the function of direction retarding, which greatly enhances the filtering capability to scatter ions. To test the ion transmission efficiency and the abundance sensitivity under different voltages, the retarding filter was installed on a domestic double-focusing thermal ionization mass spectrometer (TIMS). The instrument mainly consists of a thermal ionization source, a double focusing mass analyzer consisting of an electrostatic analyzer and a magnetic mass analyzer, a zoom lens, and a multi-collector detector, which can be configured with up to 16 faraday cups, 4 electron multipliers, and 2 retarding filters. The results showed that the abundance sensitivity of the mass spectrometer is successfully improved from $<2 \times 10^{-6}$ to $<5 \times 10^{-9}$ without either main ion beam transmission efficiency reduction or the peak shape deformation. The best abundance sensitivity obtained is 2×10^{-9} , which is highly competitive to commercial thermal ionization mass spectrometers in the market today. The as-designed retarding filter provides important technical support for the development of domestic high-performance magnetic mass spectrometers.

Key words: thermal ionization mass spectrometer (TIMS); abundance sensitivity; retarding filter; scatter ions; transmission efficiency

丰度灵敏度是衡量质谱仪性能的一项重要指标,主要描述在质谱测量过程中强离子峰拖尾对其质量数附近弱离子峰影响的程度,具有更高丰度灵敏度的质谱仪能够更准确地测量低丰度同位素。强离子峰拖尾主要由强峰离子与分析腔中残余气体分子、离子束限制狭缝等碰撞引起的^[1]。研究表明^[1-2],当真空度在 $10^{-4} \sim 10^{-7} \text{ Pa}$ 之间时,真空度每改善 2 个量级,丰度灵敏度可改善约 1 个量级;当真空度好于 10^{-7} Pa 时,丰度灵敏度的改善随着真空度的改善变得缓慢;当真空度好于 10^{-8} Pa 时,丰度灵敏度接近 2×10^{-7} 的极限。为了进一步提高仪器的丰度灵敏度,多种串联质谱方案被相继提出^[3-5]。多级磁质谱级联可显著改善大质量端的拖尾,而对低质量端的拖尾改善较小。20 世纪 50 年代,有报道^[3]采用两级磁铁串联,将 ^{238}U 在质量数 237 处的拖尾改善约 2 倍,在 239 处的拖尾改善约 36 倍。采用磁-电串联方案可有效改善低质量端的拖尾。20 世纪 80 年代,张子斌等^[6]将半径 150 mm、偏转角 90° 的球形静电偏转器作为能量过滤器串联在 MAT-261 型热表面电离质谱(TIMS)仪中,仪器丰度灵敏度由 1.5×10^{-6} 改善至 1.3×10^{-7} 。20 世纪 90 年代初,英国 VG 公司将半径 300 mm 的静电偏转器作为能量过滤器级联在其原有的 VG-54 磁电双聚焦质谱仪中^[7-9],使丰度灵敏度达到 1×10^{-7} 。

磁-电-四极杆级联可显著提高质谱仪的丰度灵敏度。2013 年,韦冠一等^[10-11]采用磁-电-四极杆级联,在原有双聚焦质谱仪上实现了 6×10^{-10} 的丰度灵敏度。虽然磁-电-四极杆级联可以显著提高仪器的丰度灵敏度,但受限于四极杆的固有特性,牺牲了磁质谱固有的传输效率(传输效率小于 10%)和平顶峰特性,不利于高精度测量同位素比值。另外,虽然各种串联质谱方案可以有效改善仪器的丰度灵敏度,但同时也会增加仪器的体积、复杂度和成本。

作为一种体积较小、结构简单的离子光学透镜,阻滞过滤器成为受研发人员青睐的用于改善磁质谱仪丰度灵敏度的技术手段。早在 1967 年,Freeman 等^[3,12]采用由 3 块电极组成的阻滞过滤器将仪器的丰度灵敏度由 10^{-4} 提升至 10^{-6} 量级,提升约 70 倍。同年,阿贡国家实验室的 Kaiser 等^[13]采用类似透镜将 ^{238}U 在 ^{236}U 处的拖尾由 1.5×10^{-6} 改善至 5×10^{-8} 。Ireland 等^[14]研制的大型二次离子质谱 SHRIMP 所采用的阻滞过滤器便是基于上述设计的。1994 年,吕洪猷等^[15]描述了一种离子减速透镜,用于过滤能量损失大于 38 eV 的离子,以提高单级质谱仪的丰度灵敏度。目前,主要的商业磁质谱仪均配备与之匹配的阻滞过滤器,如 Thermo Fisher 公司的四极杆能量过滤器(retarding potential quadrupole, RPQ)^[16-20],

Nu 仪器公司的减速过滤器(deceleration filter)^[21-22]以及 Isotopx 公司的 WARP(wide aperture retarding potential)过滤器^[23]等。

为推进国产高性能磁质谱仪的研制,本研究将基于离子光学基本原理,通过理论分析、仿真设计、实验测试等环节并经反复迭代,研制一款高性能阻滞过滤器,以提高国产磁质谱仪的丰度灵敏度指标。

1 理论分析

考虑到铀离子与真空室中残余气体的碰撞问题,粒子在真空腔中的平均自由程计算公式可以近似为^[24]:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P} \quad (1)$$

式中, k 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度, d 为粒子的有效直径, P 为粒子所处环境的压强。铀原子半径为 1.56 Å, 取 P 为 10^{-6} Pa, T 为 300 K, k 为 1.381×10^{-23} J/K, 则得到的离子平均自由程为 9.6×10^3 m。假定离子飞行总距离为 2 m, 则平均碰撞概率为 2.1×10^{-4} 。因此, 在考虑粒子与真空腔中残余气体碰撞时, 可忽略碰撞 2 次及以上的事件。

在真空腔中, 气体分子的最可几速率为:

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (2)$$

其中, m 为分子质量, 分子的动能约为:

$$\frac{1}{2}mv_p^2 = kT \approx 0.026 \text{ eV} \quad (3)$$

在研制的磁质谱仪中, 离子能量在 8 000 ~ 10 000 eV 之间, 因此考虑碰撞问题时, 可以认为残余气体分子的速度为 0。其次, 系统的极限真空取决于真空泵对 H_2 和 He 等轻气体的抽速^[25]。为进一步简化问题, 本研究仅考虑铀离子与氢分子的弹性碰撞。假设铀离子沿 x 方向运动并与氢分子发生弹性碰撞, 则应满足动能守恒和动量守恒, 即:

$$\begin{cases} \frac{1}{2}m_U v_0^2 = \frac{1}{2}m_U v_1^2 + \frac{1}{2}m_{H_2} v_2^2 \\ m_U v_0 = m_U v_{1x} + m_{H_2} v_{2x} \\ m_U v_{1y} + m_{H_2} v_{2y} = 0 \\ v_{1x}^2 + v_{1y}^2 = v_1^2 \\ v_{2x}^2 + v_{2y}^2 = v_2^2 \end{cases} \quad (4)$$

其中, m_U 为 $^{238}\text{U}^+$ 的质量, v_0 为 $^{238}\text{U}^+$ 的初始速度, y 方向与 x 方向垂直, v_1 和 v_2 分别为碰撞后 $^{238}\text{U}^+$

与 H_2 分子的速度, x 和 y 分别表示速度的 x 方向分量和 y 方向分量。求解该方程, 可得碰撞后 $^{238}\text{U}^+$ 离子的能量与相对主轴的发散角的关系, 取主离子能量为 10 000 eV, 则关系曲线示于图 1。

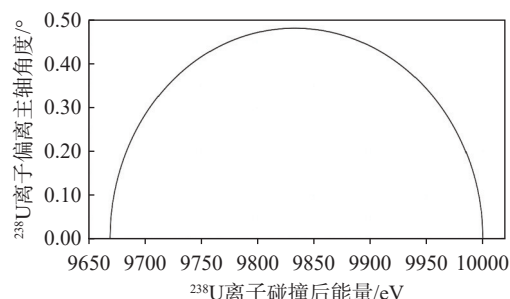


图 1 碰撞后, $^{238}\text{U}^+$ 离子的能量与相对主轴的发散角的关系

Fig. 1 Relationship between the energy and scattering angle of $^{238}\text{U}^+$ ions after collision

由图 1 可知, $^{238}\text{U}^+$ 离子与残余 H_2 分子发生碰撞后, 运动方向改变最大值约为 0.48° , 能量损失最大值约为 330 eV。若碰撞发生在磁质量分析器入口之前, 影响离子轨迹的主要因素是离子能量, $^{238}\text{U}^+$ 离子至少需要损失 42 eV 才可能落入 m/z 237 的探测器; 若碰撞发生在磁铁极靴之间, 由于磁分析器对离子的作用距离变短, $^{238}\text{U}^+$ 离子需损失更多能量才能落入 m/z 237 的探测器; 若碰撞发生在磁质量分析器出口和探测器平面之间, 由于磁铁出口距离探测器平面约为 800 mm, 相邻通道入口狭缝间距约为 2.6 mm, ^{238}U 离子的运动方向至少需要改变 3.5×10^{-3} rad ($\approx 0.2^\circ$) 才可能落入 m/z 237 的探测器, 此时 ^{238}U 离子能量至少损失约 15 eV。因此, 若设计的阻滞过滤器能够有效阻滞能量损失大于 15 eV 的离子, 将有望显著改善仪器的丰度灵敏度。

2 结构与仿真

2.1 阻滞过滤器结构

目前, 商用质谱仪所用的阻滞过滤器为 3 电极或 4 电极结构^[18,22-23], 入射离子一般先被减速电极第 1 次减速, 再被阻滞电极阻滞筛选, 或直接被阻滞电极减速并筛选; 被筛选通过的离子被之后的地电极直接加速恢复至进入阻滞过滤器前的能量。本研究认为, 从阻滞电极直接到地电极的电场变化过于剧烈, 不利于离子束的重新聚焦, 因此, 在阻滞电极与地电极之间增加了 1 级

加速电极, 以实现电位的过渡。另外, 为了与磁质谱焦平面处截面为竖直长条形的离子束进行匹配, 设计的阻滞过滤器各电极中心孔均采用长条形。

本研究设计的阻滞过滤器为对称结构, 共由5个电极构成, 尺寸仅为 $(40 \times 50 \times 50) \text{ mm}^3$, 其结构示于图2。其中, 电极1和电极5构成屏蔽地电极; 电极2为减速电极, 电极4为加速电极, 两者施加相同电压; 电极3为中心电极, 是实现离子能量筛选的阻滞电极, 其电压设置接近主轴离子能量。为达到较好的阻滞效果, 对各电极的形状进行多次迭代优化设计, 以实现较好的电场分布。

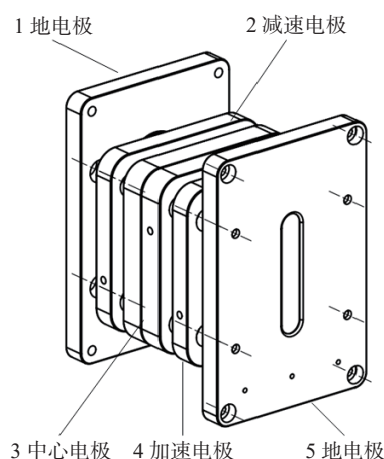


图2 阻滞过滤器结构

Fig. 2 Structure of retarding filter

2.2 仿真设计

借助离子光学仿真软件 SIMION8.1, 给定电极电压, 计算电场分布和离子轨迹。通过反复调整电极电位和电极结构, 直至获得良好的能量阻滞效果和离子束聚焦效果。

阻滞过滤器水平截面及其电位分布图示于图3。其中, 中心电极电压为10 000 V; 第2和第4电极电位为8 500 V; 第1和第5电极电位为0 V。红色等位线从0 V到9 000 V, 步长500 V; 蓝色等位线从9 100 V到9 900 V, 步长100 V; 黑色等位线从9 910 V到9 990 V, 步长10 V。

为评价阻滞过滤器的性能, 开展了离子轨迹仿真实验, 结果示于图4~6。

仿真过程中, 初始离子束宽度均设为1 mm, 发散角度在 $-0.5^{\circ} \sim 0.5^{\circ}$ 之间均匀分布。图4a中, 中心电极电压为9 994.5 V时, 能量10 000 eV的

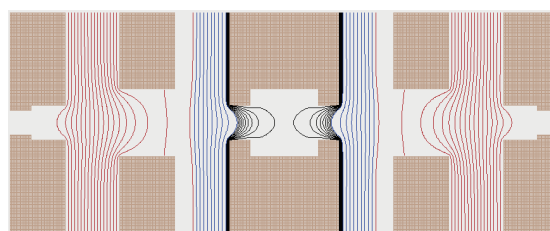


图3 阻滞过滤器水平截面电位分布图

Fig. 3 Horizontal potential distribution of the retarding filter

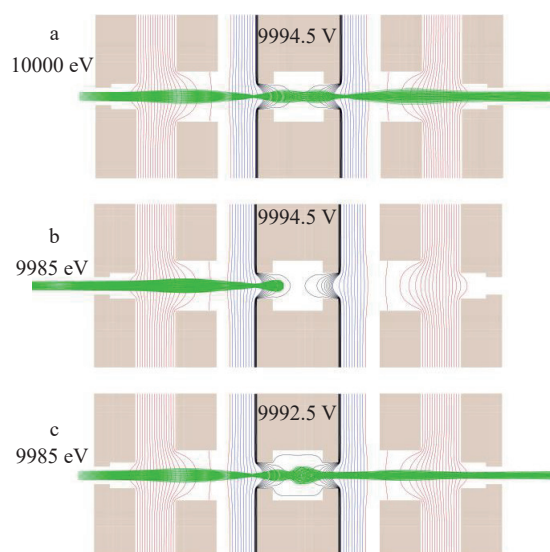


图4 水平方向离子轨迹仿真

Fig. 4 Ion trajectory simulation in the horizontal direction

主离子束正常通过, 且可实现弱聚焦; 图4b中, 中心电极电压为9 994.5 V时, 能量9 985 eV的离子被全部阻滞; 图4c中, 中心电极电压为9 992.5 V时, 能量9 985 eV的离子全部正常通过。可以看出, 该阻滞过滤器不仅能够实现主离子束的弱聚焦, 且可以通过调节电极电压来调整通过的离子束能量范围, 有利于实验测试中选取最佳参数。

离子束的方向阻滞特性示于图5。设置离子能量均为10 000 eV, 发射位置为点发射, 绿色、蓝色、红色离子束发散角度分别为 $-2^{\circ} \sim -1^{\circ}$ 、 $-1^{\circ} \sim 1^{\circ}$ 、 $1^{\circ} \sim 2^{\circ}$ 均匀分布, 示于图5a。在阻滞特性仿真中, 中心电极电压设置为10 009 V, 蓝色离子束全部通过阻滞过滤器, 而绿色和红色离子束全部被阻滞过滤器阻挡, 示于图5b。结果表明, 本研究设计的阻滞过滤器除具备能量筛选功能外, 还能实现对大散角离子的方向筛选。

阻滞过滤器垂直方向对离子束的聚焦特性

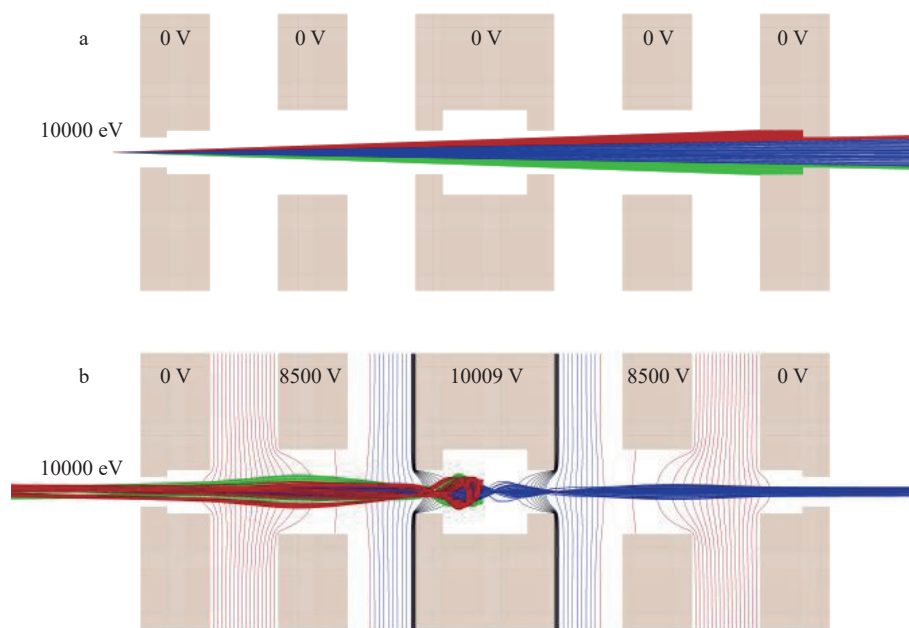


图5 离子出射方向与离子方向阻滞特性

Fig. 5 Emission direction of ions and the directional retarding performance of the retarding filter

示于图6。可以看出,该阻滞过滤器除具备良好的阻滞特性外,还能在垂直方向对离子束实现弱聚焦,更有利于电子倍增器对离子束的完整接收。

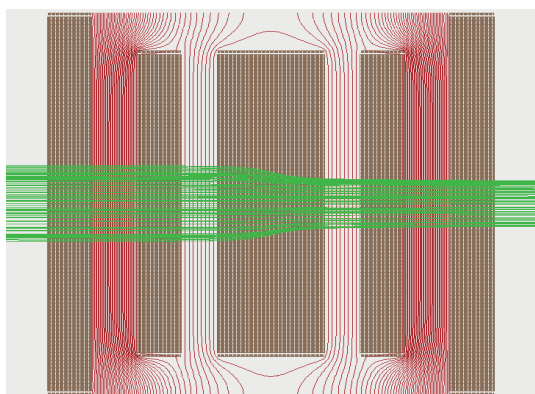


图6 垂直方向离子轨迹仿真

Fig. 6 Ion trajectory simulation in the vertical direction

为了进一步评价该阻滞过滤器的性能,可以考察能量阻滞特性^[16,18],即在给定中心电极电压的条件下,考察离子束通过率与其能量的关系,结果示于图7。可以看出,当中心电极电压确定后,离子束从100%通过变为100%阻挡时的能量差仅为2~3 eV,且能量阻挡阈值可随中心电极电压的变化而实现调整,基本不改变其能量阻滞特性。

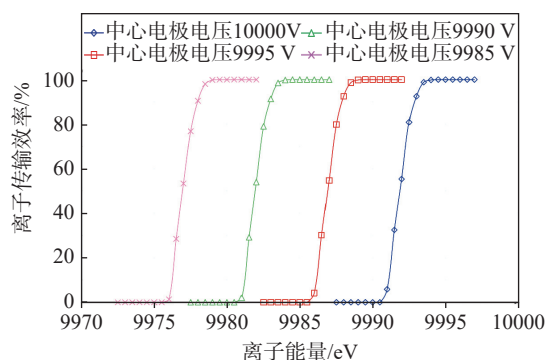
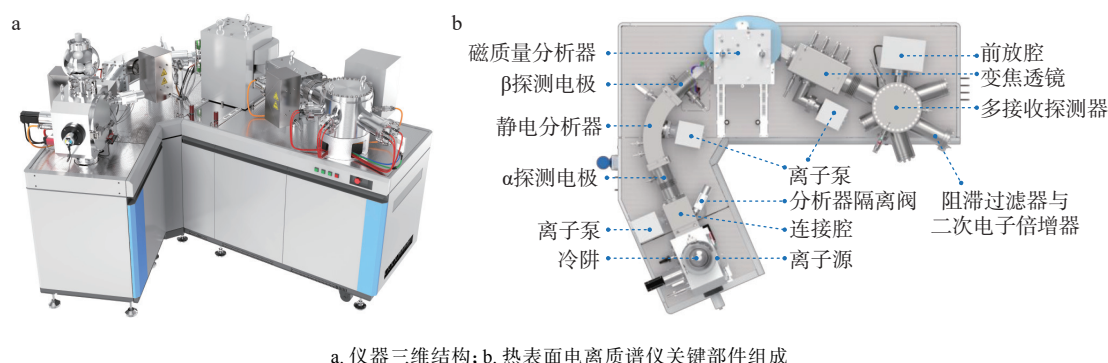


图7 能量阻滞性能曲线

Fig. 7 Curve of energy retarding performance

3 性能测试

采用本团队研制的国产热表面电离质谱仪对本工作研制的阻滞过滤器的性能进行测试。为实现卓越的峰形系数和峰中心长期稳定性,本团队研制的国产热表面电离质谱首次采用了磁-电双聚焦质量分析器,双聚焦热表面电离质谱(DF-TIMS)三维结构及关键部件组成图示于图8。DF-TIMS主要由热表面电离离子源、静电分析器和磁质量分析器组成的双聚焦质量分析器、变焦透镜、多接收探测器和前放腔等结构组成。其中,探测器由固定位置的探测器阵列组成,最多可安装16个法拉第杯、4个电子倍增器和2个阻滞过滤器,由双四极透镜^[26-27]实现不同质量数的多接收套峰。该仪器中心通道设计有



a. 仪器三维结构; b. 热表面电离质谱仪关键部件组成

图8 国产双聚焦热表面电离质谱仪

Fig. 8 Domestic double-focusing thermal ionization mass spectrometer

2组偏转电极,可实现法拉第杯和电子倍增器的快速切换。在中心通道电子倍增器前端安装有阻滞过滤器。

3.1 传输效率曲线测试

阻滞过滤器主要用于测试低丰度同位素,因此,其在提高磁质谱仪丰度灵敏度的同时应具备较高的离子传输效率。

采用贫化铀样品进行离子传输效率测试,测试对象为 $^{238}\text{U}^+$ 离子。首先,关闭阻滞过滤器,将各电极电压均设置为0 V,然后逐步调整电离带电流,并进行透镜调谐,使二次电子倍增器上 $^{238}\text{U}^+$ 离子的计数率稳定在 1.63×10^4 左右;打开阻滞过滤器,将其中心电极电压设置为10 009 V,此时倍增器计数率基本无变化。通过仪器自带的电压扫描功能扫描中心电极电压,扫描范围10 009~10 015 V,扫描步长0.02 V,得到电子倍增器计数率与中心电极电压的关系,示于图9。可以看出,当中心电极电压低于10 010.5 V时,阻滞过滤器传输效率几乎为100%;当中心电极电压高于10 014 V时,阻滞过滤器传输效率降为0;当中心电极电压在10 011.06~10 012.74 V变化时,阻滞过滤器传输效率从95%降至5%,其电压差仅为1.68 V,表明该阻滞过滤器具备极佳

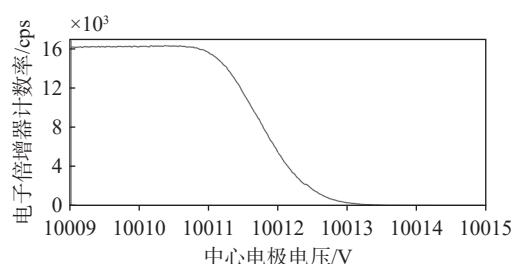


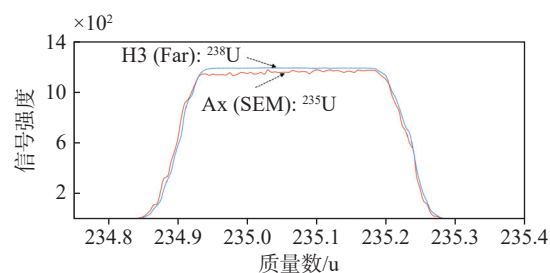
图9 阻滞过滤器离子传输效率测试

Fig. 9 Ion transmission efficiency test of the retarding filter

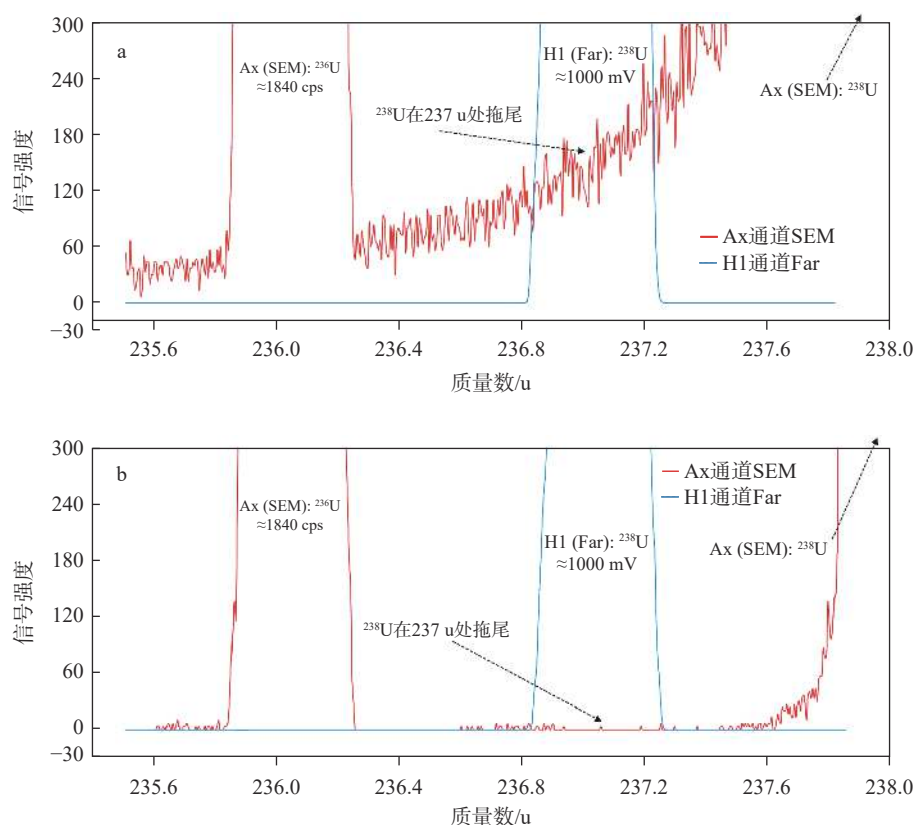
的阻滞特性。为确保阻滞过滤器的传输效率,建议中心电极电压设置在10 011 V以下。

3.2 丰度灵敏度测试

磁质谱仪的丰度灵敏度一般采用 ^{238}U 在 m/z 237处的拖尾来衡量。多接收磁质谱仪可以采用中心通道电子倍增器测量 ^{238}U 在 m/z 237处的拖尾,同时采用H1通道测量 ^{238}U 离子的信号强度,前提是U的各同位素实现良好的同时多接收套峰。 ^{235}U 与 ^{238}U 同时多接收套峰示于图10,其中,中心通道电子倍增器接收 ^{235}U 离子,H3法拉第杯接收 ^{238}U 离子,两者峰形基本一致且完全重叠。

图10 ^{235}U (二次电子倍增器,Ax通道,单位:hcps)与 ^{238}U (法拉第杯,H3通道,单位:mV)同时多接收套峰Fig. 10 Peak overlap of ^{235}U (SEM, Ax channel) and ^{238}U (Faraday cup, H3 channel)

缓慢增加电离带电流至5.2 A左右,逐步增加样品带电流,同时用法拉第杯通道监测 ^{238}U 的信号强度,当其稳定在1 000 mV左右时,停止增加样品带电流,同时关闭阻滞过滤器,扫描中心通道质量数,扫描范围235.5~237.9 u,扫描间隔0.005 u,得到的 ^{238}U 拖尾图示于图11a。打开阻滞过滤器,设置中心电极电压10 010.5 V,以同样方式扫描中心通道质量数,得到的 ^{238}U 拖尾图示于图11b。可以看出,在不损失主离子束传输效率



a. 关闭阻滞过滤器; b. 打开阻滞过滤器

图 11 ^{238}U 拖尾图Fig. 11 Tails of ^{238}U ions

的前提下, ^{238}U 在 237 u 处的拖尾得到了极大抑制。

为进一步准确评价仪器的丰度灵敏度, 将中心质量数设置在 237 u 位置, 由 H1 法拉第杯接收 ^{238}U 离子, 其强度为 I_{238} (换算为计数率, $10^{11} \Omega$ 高阻, 1 mV 对应 62 500 cps); 中心通道电子倍增器接收 ^{238}U 离子在 237 u 处的拖尾, 其强度为 I_{237} ; 当阻滞过滤器传输效率为 100% 时, 丰度灵敏度计算公式如下:

$$As = \frac{I_{237}}{I_{238}} \quad (5)$$

当阻滞过滤器传输效率小于 100% 时, 则计

算丰度灵敏度需要校正阻滞过滤器的传输效率, 即阻滞过滤器本身的传输效率为 η , 则丰度灵敏度计算公式如下:

$$As = \frac{I_{237}}{I_{238}\eta} \quad (6)$$

缓慢增加样品带电流, 使 ^{238}U 离子信号强度达到 2 V 以上。首先, 关闭阻滞过滤器, 实测仪器的丰度灵敏度为 1.76×10^{-6} , 然后开启阻滞过滤器, 在不同中心电极电压条件下进行丰度灵敏度测试, 结果列于表 1, 示于图 12, 其中图 12b 由图 8 得出。可以看出, 当中心电极电压为 10010.5 V

表 1 阻滞过滤器丰度灵敏度测试结果

Table 1 Results of abundance sensitivity with the retarding filter

中心电极电压 Voltage of center electrode/V	^{238}U 平均信号强度 Average signal strength of ^{238}U /mV	237 u 处拖尾平均计数率 Average count rate of the tail at 237 u	阻滞过滤器传输效率 Transmission efficiency of the retarding filter/%	丰度灵敏度 Abundance sensitivity/ $\times 10^{-9}$	
				传输效率校正前 Before transmission efficiency	传输效率校正后 After transmission efficiency
10010.0	2794.67	1.379	100	7.89	7.89
10010.2	2651.09	1.029	100	6.21	6.21
10010.4	2462.88	0.603	100	3.92	3.92
10010.5	2691.56	0.616	100	3.66	3.66

续表

中心电极电压 Voltage of center electrode/V	²³⁸ U 平均信号强度 Average signal strength of ²³⁸ U/mV	237 u 处拖尾平均计数率 Average count rata of the tail at 237 u	阻滞过滤器传输效率 Transmission efficiency of the retarding filter/%	丰度灵敏度 Abundance sensitivity/ $\times 10^{-9}$	
				传输效率校正前 Before transmission efficiency	传输效率校正后 After transmission efficiency
10010.6	2599.02	0.599	100	3.69	3.69
10010.8	2415.04	0.394	99	2.61	2.63
10011.0	3072.18	0.422	97	2.20	2.28
10011.2	2944.06	0.279	90	1.52	1.69
10011.4	2515.79	0.172	78	1.09	1.39
10011.6	2501.01	0.244	64	1.56	2.44
10011.8	3730.80	0.199	49	0.853	1.75
10012.0	6203.22	0.236	34	0.608	1.78

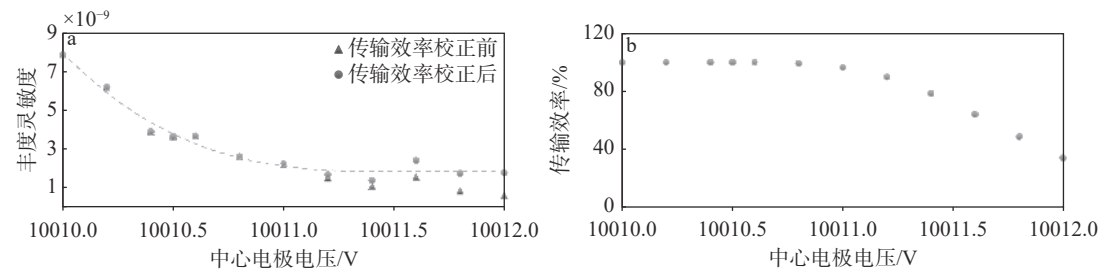


图 12 阻滞过滤器的丰度灵敏度(a)与传输效率(b)

Fig. 12 Abundance sensitivity (a) and transmission efficiency (b) of the retarding filter

时(阻滞过滤器传输效率接近 100%), 丰度灵敏度为 3.7×10^{-9} ; 当中心电极电压为 10 011 V 时(阻滞过滤器传输效率为 95%), 丰度灵敏度为 2.3×10^{-9} ; 进一步提高中心电极电压, 降低阻滞过滤器传输效率, 丰度灵敏度可达 2×10^{-9} 的极限。

4 结论

本研究采用理论分析、数值模拟仿真和实验测试相结合的方式对阻滞过滤器结构、离子光学物理参数进行设计优化, 并将研制的阻滞过滤器应用于国产热表面电离质谱仪进行性能测试。结果表明, 该阻滞过滤器在不影响主离子束传输效率和质谱峰形的基础上, 将国产热表面电离质谱的丰度灵敏度从 $< 2 \times 10^{-6}$ 改善至 $< 5 \times 10^{-9}$ 水平, 在传输效率小于 90% 时, 丰度灵敏度达到极限, 约为 2×10^{-9} , 表现出极好的性能。该阻滞过滤器可应用于热表面电离质谱、多接收电感耦合等离子体质谱等磁质谱仪, 为国产高性能磁质谱仪的研制奠定了技术基础。

参考文献:

[1] 赵墨田. 低丰度同位素质谱分析法[J]. 质谱学报, 1994,

15(1): 8-15.
ZHAO Motian. A method for the mass spectrometric measurement of low abundance isotopes[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 1994, 15(1): 8-15(in Chinese).
[2] HABFAST K, LAUE H J. Magnetic sector mass spectrometer with very high abundance sensitivity[C]. Proceedings of the Alfred O Nier Symposium on Inorganic Mass Spectrometry, 1991, Durango, CO, Los Alamos Report LA-12522, 1993: 75-91.
[3] FREEMAN N J, DALY N R, POWELL R E. Retardation lens used to improve the abundance sensitivity of a mass spectrometer[J]. Review of Scientific Instruments, 1967, 38(7): 945-948.
[4] SMITH D H, CHRISTIE W H, McKOWN H S, WALKER S L, HERTEL G R. A new three-stage mass spectrometer for high abundance sensitivity measurements[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 1973, 10(3): 343-351.
[5] STOFFELS J J, ELLS D R, BOND L A, FREEDMAN P A, TATTERSALL B N, LANGERGREN C R. A triple-sector mass spectrometer with high transmission efficiency and 10-11 isotope-abundance sensitivity[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1994, 132(3): 217-224.
[6] ZHANG Z B. A high abundance sensitivity mass spectrometer with double-directaional focus[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1987,

- B26: 377-380.
- [7] PALACZ Z A, FREEDMAN P A, WALDER A J. Thorium isotope ratio measurements at high abundance sensitivity using a VG54-30[®], an energy-filtered thermal ionization mass spectrometer[J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 1992, 101(1/2): 157-165.
- [8] LUO X, REHKÄMPER M, LEE D C, HALLIDAY A N. High precision ²³⁰Th/²³²Th and ²³⁴U/²³⁸U measurements using energyfiltered ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1997, 171(1/2/3): 105-117.
- [9] WALDER A J, FREEDMAN P A. Communication. Isotopic ratio measurement using a double focusing magnetic sector mass analyser with an inductively coupled plasma as an ion source[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1992, 7(3): 571.
- [10] 韦冠一, 李志明, 翟利华, 徐江, 沈小攀, 张子斌. 磁-电-四极杆级联质谱中的离子光学设计[J]. *质谱学报*, 2014, 35(3): 238-243.
WEI Guanyi, LI Zhiming, ZHAI Lihua, XU Jiang, SHEN Xiaopan, ZHANG Zibin. Ion optics design in magnet-electric-quadrupole tandem mass spectrometer[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2014, 35(3): 238-243(in Chinese).
- [11] WEI G, ZHAI L, LI Z, DENG H, XU J, ZHOU G, ZHANG Z. A novel magnetic-electric-quadrupole tandem mass spectrometer of ultra-high abundance sensitivity[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2013(343/344): 9-14.
- [12] FREEMAN N J, DALY N R. An improved abundance sensitivity for a tandem mass spectrometer by means of a retardation lens[J]. *Journal of Scientific Instruments*, 1967, 44(11): 956-958.
- [13] KAISER K, STEVENS C. Ion-retarding lens to improve the abundance sensitivity of tandem mass spectrometers[C]. ANL-7393, Engineering and Equipment (TID-4500), AEC Research and Development Report, Argonne National Laboratory, 1967: 1-10.
- [14] IRELAND T R, CLEMENT S, COMPSTON W, FOSTER J J, HOLDEN P, JENKINS B, LANC P, SCHRAM N, WILLIAMS I S. Development of shrimp[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 2008, 55(6/7): 937-954.
- [15] 吕洪猷, 肖美琴. 提高质谱计灵敏度的离子减速透镜[J]. *质谱学报*, 1994, 16(2): 74-76.
LYU Hongyou, XIAO Meiqin. Ion-retarding lens to improve the abundance sensitivity of mass spectrometer[J]. *Journal of Chinese mass spectrometry Society*, 1994, 16(2): 74-76(in Chinese).
- [16] van CALSTEREN P, SCHWIETERS J B. Performance of a thermal ionisation mass spectrometer with a deceleration lens system and post-deceleration detector selection[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1995(146/147): 119-129.
- [17] 张舸, 邓辉, 张春华. RPQ-IC 检测系统测量低丰度铀同位素[J]. *质谱学报*, 2004, 25(3): 160-162.
ZHANG Ge, DENG Hui, ZHANG Chunhua. Determination of low abundance uranium isotope by RPQ-IC collector system[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2004, 25(3): 160-162(in Chinese).
- [18] WIESER M E, SCHWIETERS J B. The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, 242(2/3): 97-115.
- [19] SCOTT S R, SIMS K W W, REAGAN M K, BALL L, SCHWIETERS J B, BOUMAN C, LLOYD N S, WATERS C L, STANDISH J J, TOLLSTRUP D L. The application of abundance sensitivity filters to the precise and accurate measurement of uranium series nuclides by plasma mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2019, 435: 321-332.
- [20] EILER J M, CLOG M, MAGYAR P, PIASECKI A, SESSIONS A, STOLPER D, DEERBERG M, SCHLUETER H J, SCHWIETERS J. A high-resolution gas-source isotope ratio mass spectrometer[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2013, 335: 45-56.
- [21] BOULYGA S F, KLÖTZLI U, PROHASKA T. Improved abundance sensitivity in MC-ICP-MS for determination of ²³⁶U/²³⁸U isotope ratios in the 10⁻⁷ to 10⁻⁸ range[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21(12): 1 427-1 430.
- [22] ANDERSEN M B, STIRLING C H, POTTER E K, HALLIDAY A N. Toward epsilon levels of measurement precision on ²³⁴U/²³⁸U by using MC-ICP MS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2004, 237(2/3): 107-118.
- [23] SAHOO S K, NAKAMURA Y, SHIRAISHI K, MASUDA A. Accurate measurement of uranium isotope ratios in soil samples using thermal ionization mass spectrometry equipped with a warp energy filter[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2004, 84(12): 919-926.
- [24] 黄淑清, 聂宜如, 申先甲. 热学教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994: 257-261.
- [25] 王欲知, 陈旭. 真空技术[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2007: 249-251.
- [26] CHEN Y, ZHAI L, DENG H, YUAN X, LI Z, ZHANG Q. The design of electrostatic quadrupole zoom lens for fixed multi-collector system at mass spectrometer[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2016, 408: 1-8.
- [27] YUAN X, LI Z, ZHAI L, XU J, SHEN X, DENG H, WANG W. Improvement of electrostatic quadrupole zoom lens for fixed multi-collector system in LRI-MS[C]. *International Mass Spectrometry Conference*, Florence (Italy), 2018: 359-361.

(收稿日期: 2024-01-12; 修回日期: 2024-03-21)