

将激光微探针应用于质谱仪

提要: 利用激光显微镜和与飞行时间质谱仪相连接的光学系统获得了有机和无机材料的质谱。这一发展标志着自气体比色术在 1958 年同质谱仪结合以来在质谱技术方面有了更重大的进展。

激光对飞行时间质谱仪的若干新应用可能有效。虽然用任一质谱仪均可分析由聚焦激光束蒸发的几毫微克 (10^{-9} 克) 固态物质, 但因激光加热的时间是如此之短 (约 0.4 毫秒), 以至只有用飞行时间质谱仪才能从单一激光脉冲获得一个完整的质谱。离子的脉冲宽度约为 5 微秒, 因此在一次激光脉冲能量的时间之内和之后就可记录好多个质谱。这些发现是由美帝宾夕法尼亚州立大学材料研究室的诺克斯 (B. E. Knox) 和瓦斯托拉 (F. J. Vastola) 两人目前在辛辛纳提举行的本迪克斯协会的第八次飞行时间质谱仪年会上提出的报告中宣布的 (见图 1)。

这种新仪器使用了一个小的脉冲红宝石

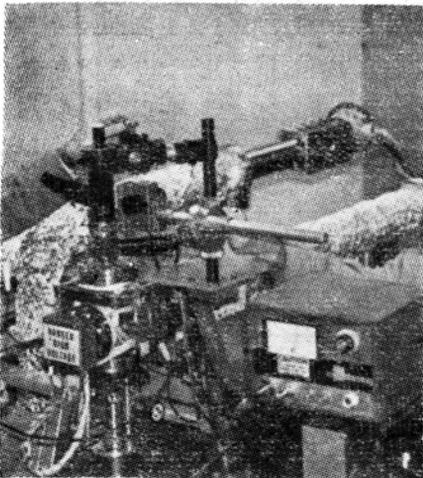


图 1 附有激光装置的飞行时间质谱仪。这种仪器对单次激光脉冲可以产生一个完整的质谱。

激光器, 输出激光聚焦在刚好处在飞行时间质谱仪游离室的电子束之下的靶上 (见图 2)。利用能调节延迟时间的示波记录装置获得了蒸发样品在激光脉冲时间之内和之后的不同时间的质谱。这种激光加热技术能使小到 100 平方微米的面积迅速加热。通过激光光学系统可以看到能够选择蒸发面积的靶, 这样就能分析异质样品。已经记录了有机和无机材料的质谱。

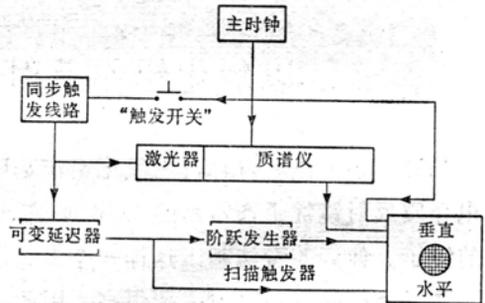


图 2 图示飞行时间质谱仪各单元间的电学连接图。各种延迟、选通脉冲和跳动信号都是从两个具有 CA 型放大器的 Tektronix RM45B 型示波器来的。能有几种方式将输出显示在示波器上: 在激光触发信号之后的预定时间单次扫描; 能记录到八个质谱以上的多次扫描 (跳动信号用来替换质谱); 或具有 Z 轴调制的光栅显示, 它能记录约 100 个质谱。在所有这些显示方式中, 每一次扫描均能调节, 以给出一个完整的质量扫描 (1 到 2,000 原子质量单位, 而一个原子质量单位 = 1.657×10^{-24} 克), 或给出一个有限质量范围的放大图象。质谱是用 Polaroid Palas-cofe 410 型胶卷记录的。

问题与过去的技术

在用质谱仪研究固态问题时所碰到的一个问题是要把固态材料转化成汽相。解决这个问题的一般方法是要把一个炉子放入质谱仪中。但是，当采用这种技术时会出现许多其它的问题。激光器的发展已能作成一个有效的紧凑能源，它能提供一种 10^8 瓦/厘米² 的可控热流。因此，激光器同质谱仪的这种“结合”就是一种利用这两种仪器各自之长的自然发展。

聚焦激光过去已在质谱仪中用来蒸发固体，并能得到很好的离子样品。当固态材料被聚焦激光加热时(此激光的能量是能控制的)，其蒸发量只有几个毫微克 (10^{-9} 克)；假如蒸汽样品是在质谱仪的电离室内产生，这一蒸发量对分析来说是足够的。因为加热时间很短(约为 0.4 毫秒)，所以只有飞行时间质谱仪才能在一次闪光中获得一完整的质谱。由于离子的脉冲宽度约为 5 微秒，因此，在单次激光脉冲能量的时间之内和之后便能记录下好多个质谱。假如通过与用来会聚输出激光的系统相同的光学系统来观察样品，则被蒸发的面积可以在脉冲之前进行选择，并在其后进行检查。由于在激光器的安装系统中采用了微动机构，因而就能构成一个对于分析无机、有机和生物固态物质很有用的高灵敏和高立体分辨的微探针。

仪器设计

同激光器相连接的光学系统用来把激光器输出的相干光会聚在一个小的靶面上，此靶置于质谱仪的电离室内(见图 3)。为方便起见，可把激光器和光学系统放在真空系统之外，因此必需一个较长工作距离的物镜；但是这同要获得最大光流而要用短焦距透镜的

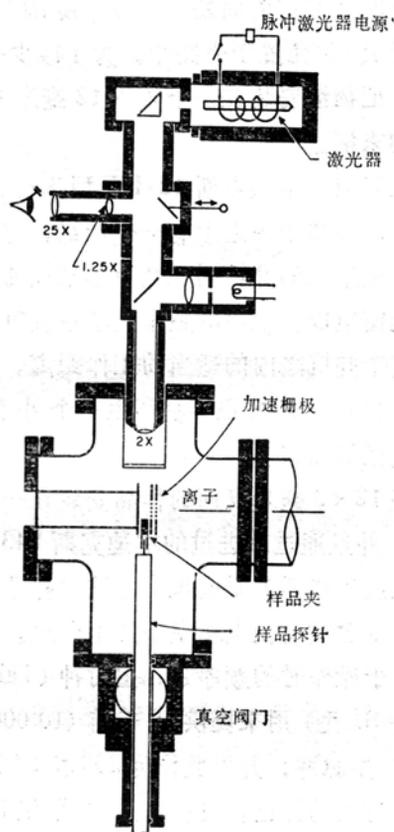


图 3 飞行时间质谱仪中使用的激光会聚和观察系统是由 Leitz 双-单目飞斑显微镜镜头构成的：25 倍的目镜同 1.25 倍的光管因子和 2 倍的物镜相组合而构成 62.5 倍总的放大倍率。高倍目镜同低倍物镜相连接虽然降低了象的分辨本领，但是这种装置对于长工作距离的要求来说是必需的。对 2 倍线的工作距离是 75 毫米。象的质量主要局限在所要求的靶面上。

要求是矛盾的。一种折衷办法是采用工作距离为 75 毫米的 2 倍物镜 (Leitz VO)。

把 TRG103 型微型激光头同 TRG153 型显微镜相配合。激光器是用螺旋气体放电灯泵浦的 6.35×38 毫米的红宝石棒。输出的脉冲宽度为 0.3 到 0.4 毫秒，激光波长为 6,943 埃。激光的会聚和观察系统是用 Leitz 双-单目飞斑显微镜镜头构成的，总放大倍率为 62.5 倍。

为了观察起见，靶的照明采用竖直照明

器：照明器的反射面是一个显微镜的滑块，它永远成 45° 角置于光路中。为了减少清洁问题，把物镜安装在一个 86×12 毫米的延伸管的末端。

仪器应用本迪克斯 12-107 型飞行时间质谱仪，在离子源之上有一个凸缘，它由一个 100 毫米深的井坑同在其下部端面的一个平板光窗组成。上述的整个光学系统可以下降到这个井坑之内的适当的工作距离。利用这样的结构，能够很容易产生一个小到 10 微米直径的喷口。

将 12×3 毫米表面的样品安装在一个夹子中，并且通过改进过的本迪克斯 843A 型的直接进气口插入质谱仪中。这时样品的位置刚好低于质谱仪电离室中的电子束。

对于操作时的顺序是，主时钟 (Tektronix 180-SI 型) 用来提供 10 千赫 (10,000 周/秒) 的同步脉冲，并以此作为 200 和 1,000 千赫参考时间的标记。飞行时间质谱仪同 10 千赫的主时钟同步启动。当激光器的触发开关被连通时，则头一个 10 千赫的脉冲就使激光器头中的闪光灯触发，并同时启动示波器中的延时器，从而引起选择显示。

飞行时间质谱仪的应用

飞行时间质谱仪能够得到由激光加热而产生的离子和中性无机样品的质谱。图 4 示出了用几种技术得到的硒的质谱。质谱 A 是在电离电流为零 (电离的灯丝断电) 时由激光加热而产生离子的情况下得到的。对这种扫描 (m/e 50-800) 的分辨本领是不够高的，尚不足以分辨硒的同位素。虽然可以探测分子离子 Se_0^+ ，但不能发现 Se_1^+ 。产生的大量的离子是 Se_5^+ 。利用多次扫描表象就能发现这些离子，这是在激光器运转时的约为 100 微秒时间内产生的。

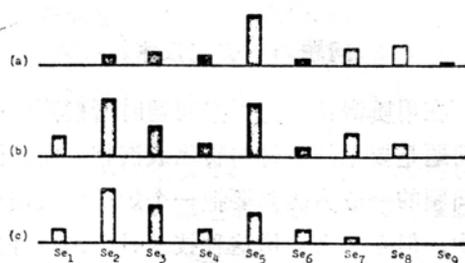


图 4 由激光加热而产生的离子和中性硒的质谱。

质谱 B 是在与 A 相同的方式下得到的，但有 0.15 微安的游离电流，电压为 15 伏。事实上，由激光加热并不产生离子 Se_1 ，但是由于 15 伏的电子同激光蒸发出的蒸汽样品相碰撞，故产生了这种离子，这表明激光感生的等离子体中的电子可能小于 15 电子伏。中性样品是在激光放电后几毫秒的时间内产生的。由于样品的冷却，故质谱变得更加与直接加热获得的相等效。

质谱 C 是由电子同电离 (15 电子伏 0.15 微安) 蒸汽样品相碰撞而产生的。在开口坩锅中把硒直接加热到 $1,475^\circ K$ 时就形成这种质谱。

激光产生的有机材料的质谱比对无机材料所得到的更为复杂。同时也能产生离子和中性样品。激光加热技术特别适合于对异质材料如煤的研究。表 1 中示出了激光加热烟

表 I 由激光加热烟煤所产生的离子和中性样品

m/e	种 类	相 对 强 度	
		25 电子伏	0 电子伏
24	C_2	1	3
25	C_2H	1	
26	C_2H_2	3	1
27	C_2H_3	3	
28	C_2H_4, CO, N_2	3	1
29	C_2H_5	2	
30	C_2H_6	2	
32	O_2, S	2	
33	HS	2	
34	H_2S	3	
34			

煤的镜煤(玻璃状的)化合物所生成的 C_2 和 C_3 离子范围的样品。

离子的繁殖是由激光使煤蒸发所引起的结果,它在激光放电以后的几百微秒时间中生成,而分子样品的繁殖则持续到几毫秒。

产生的主要离子是 C_2 和 C_5 , 没有探测到 C_1 、 C_3 或 C_4 的离子。中性样品的碎屑花样表示出有很高的自由基浓度。

译自 *Laser Focus*, 1967(Jan.), 3, №1, 15, 17

研究以激光进行地形测绘

澳大利亚武器研究公司已要求研制激光器,以帮助澳大利亚、巴布亚与新几内亚的详细地形测绘。国家发展部的测绘局已为67年的激光研究与发展提供资金。

总计划是用飞机运载的激光器,以较雷

达系统高的精度分辨地形。这一计划是在第五次“联合国”亚洲与远东地区制图会议上透露的。

译自 *Electronic News*, 1967 (Mar. 27), 12, № 593, 40

激光器用于光谱化学分析

美帝国家标准局曾研究将激光器用于光谱化学分析,该项研究已取得令人鼓舞的结果。激光器似乎特别适合于微小样品、包含物、薄膜、粉末与非导体的分析,因为用于汽化的是光,而不是电力。

将高能、短持续时间的6943埃激光聚焦于直径为35~150微米的样品区域上,汽化0.01至1.0微克。以火花放电进一步激光蒸汽,即可获得其发射光谱。

所得的结果表明,在分析高温合金钢中,以激光探针激发,可相对地免除基体的

影响。误差多半由激光能量的变化与光度误差的变化产生。火花电路的参量也影响谱线强度。

在火花电路中,增加电压便使谱线强度增加。但当电感或电阻增加时,谱线强度也会增加。增加电容造成线强度的最大增加。使用辅助火花便造成较锐的谱线,其强度约大15倍。激光加上火花激发便产生足够强的光谱,使之可探测10~50微微克的元素。光谱化学分析对这样的分量是灵敏的。

译自 *Microwaves*, 1967 (Oct.), 6, №10, 7

研究以激光器开凿地道

多年来,人们曾多次建议以“高功率激光器”开凿地道。最近美帝运输部长博伊德(A. F. Boyd)在洛杉矶的一次小组会上,叙述了为克服大量运输系统的缺点所需的研究。他指出,以根本不同的方法提供运输设备,是目前力所能及的。例如,一种计划可能是研究用激光束在城市下面开凿地道,其

优点是较现有的掘进技术快,而耗费低很多。他并未提出使用何种类型的激光器。此种技术最终可以使感应驱动火车在城市间高速行驶,而不受地面生活的干扰。

摘译自 *Electronic Design*, 1967(Sept. 27), 15, № 20, 30