

質譜分析講義

刘 炳 寰 蒋 泽 玉

(供三系七七级用)

中国科技大学化学系

一九八一年

質譜分析講義

刘炳寰 蒋泽玉

(供三系七七级用)

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国科技大学化学系

一九八一年

质谱分析讲义

目 录

第一章 绪论	1
1. 1 质谱学的主要历史贡献	1
1. 2 近代质谱学的成就	4
1. 3 我国的发展状况	6
第二章 离子光学基本原理	9
2. 1 电磁场中离子运动的轨迹方程	9
2. 2 离子运动轨迹方程的讨论	19
2. 3 特殊离子光学系统的分析	24
2. 4 斜射入均匀磁场的轨迹方程及其性质	32
2. 5 双聚焦原理	37
第三章 质谱仪器	46
3. 1 质谱仪器的框图	46
3. 2 质谱仪器的主要参数	47
3. 3 离子源	55
3. 4 质量分析器	77
3. 5 离子检测器	90
3. 6 进样装置	95
第四章 原子质量精测	99

4. 1	原子质量和原子质量单位	99
4. 2	基本方法	100
4. 3	高分辨质谱仪器	103
4. 4	峰匹配技术	104
4. 5	应用与意义	107
第五章 同位素分析		108
5. 1	同位素丰度及其相对、绝对测量	108
5. 2	方法、仪器及一般分析程序	109
5. 3	同位素基准物质	112
5. 4	气体样品分析	115
5. 5	固体样品分析	119
5. 6	应用与事例	122
第六章 无机痕量元素分析		126
6. 1	火花源杂质分析	126
6. 2	同位素稀释分析	131
6. 3	离子探针微分析	137
第七章 有机质谱分析		151
7. 1	方法与仪器	151
7. 2	分子量测定	161
7. 3	定量分析	169
7. 4	有机分子结构分析	171
第八章 稳定同位素标记物质检测		207

8. 1	同位素标记方法的基础	207
8. 2	稳定同位素标记的特点	208
8. 3	标记物质用作定量分析的内标	208
8. 4	标记物质用于过程的示踪	209

结束语	209
-----------	-----

附录一: 质谱分析实验	226
-------------------	-----

实验一: 参观我校几台质谱仪器	226
-----------------------	-----

实验二: 微量铅同位素质谱分析	227
-----------------------	-----

实验三: 火花源双聚焦质谱仪操作	231
------------------------	-----

实验四: 半定量测定 Fe 中 P, Cu, Sn, Zn 杂质	236
--	-----

附录二: 真空基础知识 (待补)	
------------------------	--

参考文献

211
1
225

第一章 绪 论

质谱是物质组成的一种展开形式。这种组成的展开，是根据被分析物质的带电粒子的质荷比的顺序完成的。带电粒子可以是原子、原子团、分子离子，质荷比系指粒子的质量与电荷数之比(m/e)。

为获得质谱，首先必须使物质电离；必须在一定电磁场作用下，使这些离子按质荷比区分开来；然后设法加以检测。

质谱仪器泛指各类可以获得质谱的装置。这些装置通常包括三个基本部分：离子源、分析器和检测器。从离子形成到最后检测，整个过程都要在高真空的条件下完成，因此质谱仪器将涉及到一定的真空问题。为保证仪器的各项功能，还需要一些电子部件。质谱仪器主要建立在离子光学理论与分子（原子）电离技术的基础上的。

质谱学系指上述理论、技术、设备、应用与方法所汇集起来的总体。

本课程是作为质谱学引论来安排。讲义内对质谱学发展状况只作了简要评述，对离子光学理论和质谱仪器有一定介绍。考虑到质谱学是一门应用性较强的技术科学，本讲义着重介绍了质谱学的主要应用。希望能够增进人们对质谱学，特别是对现行的几个较成熟的应用方面的了解。

1. 1 质谱学的主要历史贡献

1.1.1 稳定同位素的发现

质谱学至今已有六十多年的历史。1913年Thomson发现氖是由两种同位素（质量数20和22）组成的，〔1〕后来的研究

表明，氖有三种稳定同位素。继 Thomson 这个早期工作之后，有许多其他同位素被质谱发现和研究。稳定同位素的发现是质谱学的最大成就之一。

Thomson 当时使用的是没有聚焦作用的抛物线质谱仪，这是第一台质谱仪器。如图 1-1 所示，采用了短的横电场和横磁场的平行组合作为质量分析器，离子由高压放电管产生，大部是正离子，也有一些负离子。离子沿 x 轴，经由阴极上一个细孔进入分析室，过程中得到准直。不同质荷比的离子，受到 z 方向的电场偏转和 y 方向的磁场偏转。其结果在 y 、 z 平面内使用照相板得到如图所示的抛物线族。

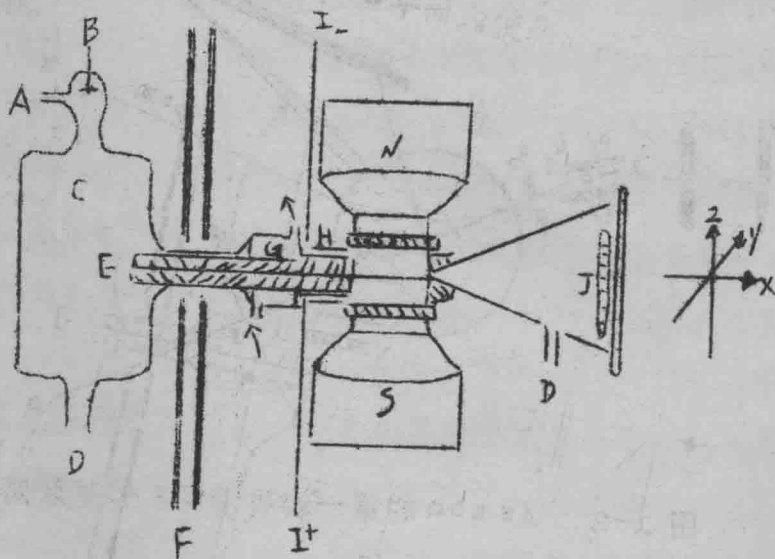


图 1-1 Thomson 抛物线质谱仪示意图

- A、气体进口；B、阳极；C、放电管；D、到真空泵；
E、阴极；F、磁屏蔽；G、冷却水套；H、绝缘子；
I、电场引线；J、干板检测。

1.1.2 敛集率曲线的确立

1919年Aston建成了第一台速度聚焦型质谱仪。采用横电场和横磁场的组合作质量分析器。由高频火花源给出单一方向的离子束，照相法检测。见图1-2。几经改进，分辨本领提高到2000。他精确地测量了53个元素的同位素的质量。他观察到全部同位素的质量不是某一基本单位的整倍数，即同位素没有整数质量。这可以用质量亏损，或敛集率来表征。1927年发表了第一条敛集率曲线。〔2,3〕这对核蜕变的研究具有重大意义。敛集率曲线的确立是质谱学取得的另一个最大的成就。

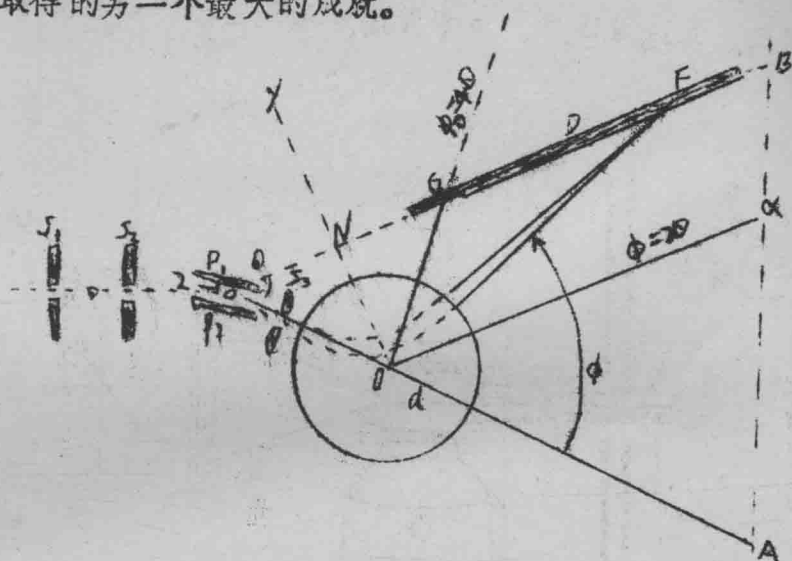
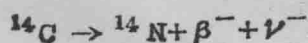


图 1-2 Aston 的第一台质谱仪（速度聚焦）

1.1.3 质-能联系定律的证实

沿着原子质量精测的方向，1933年Bainbridge实验上证实了质量-能量联系定律。〔4〕他精确地比较了下述核过程的核素质量与由能量推算的等效的质量：



证实了 $E = \Delta mc^2$ 。

因为上述核过程没有 α 发射；发射负电子引起的 ^{14}O 原子静止

质量的损失，被一个由外部价电子进入到 ^{14}O 之中所抵偿。

已知: $^{14}\text{O} = 14.003242$

$-^{14}\text{N} = 14.003074$

$$\Delta m = 0.000168 \text{ u}$$

直接测得 β^- 最大能量为 155 KeV。因为 $1\text{u} = 931.478\text{MeV}$ ，
因此， $\Delta mc^2 = 156\text{KeV}$ 。

1. 2 近代质谱学的主要成就

质谱学的应用是从同位素分析和原子质量的测定开始的，並且在较长时期内主要围绕着这两个方向。这期间完成了同位素的鑑定，元素的同位素丰度的测量，並以丰度测量为手段讨论了多种问题。

电子轰击电离过程本身的特点，以及电检测方法的采用，为研究一定的分子电离问题提供了可能。〔5〕后来，质谱研究逐步扩大到元素分析、〔6〕有机分析、〔7,8〕稳定同位素的电磁分离，〔9〕分子原子过程，热力学和动力学测量等。〔10,11〕

在最近一、二十年内，当近代科学技术呈现空前的相互促进、相互交融之际，质谱学方法主要作为一种检测手段和束流技术，在各种应用中获得了迅速的发展。已广泛应用于核物理、同位素地质学和宇宙学、石油化学、生物化学、医药学、材料科学、空间科学、环境科学等领域。

近代质谱学的主要成就，似表现在以下几个方面：

① 以很高精密度完成的原子质量测定，显示了质谱学在其传统研究方向上所达到的新水平，例如对 H 原子质量可以测到 $1.007825050 \pm 35 \text{ u}$ 水平〔见第四章〕。

② 质谱仪器高分辨的获得，几万乃至几十万分辨仪器的商品

化, 不断充实中的有机分析技巧, 特别是色谱-质谱-电子计算机系统出现, 使大规模的有机分析成为可能。美国关于环境分析的一项报道讲道, [12] 过去为了鉴定某些有机环境污染物, 要设置上千道烦琐的程序, 还不能保证对意外化合物的出现能加以辨认。现在使用色谱-质谱-电子计算机系统之后分析面貌改了, 过去100人6个月还完不成的工作量现在一个熟练人员几小时就完成了。ppb水平的分析工作已接近例行工事了。

③ 质谱仪器的自身级联, 质谱仪器与其他分析设备的组合, 以及飞行时间质谱等快速分析技术的发展, 在更深和更广的意义上丰富了质谱信息。

例如, 由质谱仪器级联而成的离子探针可实现微分析, 可以给出样品的表面、微区、深度的质谱。色谱-质谱, 离子散射谱-质谱, [13, 14] 俄歇电子谱-质谱, [15] 光谱-质谱等复合装置可以给出相互补充或相互验证的分析结果。飞行时间质谱可以给出瞬态的或过程的变化。

④ 使用人工配制的同位素混合物校准质谱仪器以来, 同位素分析在常见分析方法中, 达到了并不多见的准确度。并且通过同位素稀释分析, 正以相当的灵敏度和准确度延伸到某些化学分析领域(见第五章)。

⑤ 精巧的、仅有几公斤重的复杂质谱装置的“上天”, [16, 17] 不仅表明质谱技术可以研究太空, 而且也打开了人们对质谱仪器应用范围所持的狭隘眼界。质谱仪器已经从研究所大学等“学府”环境走进了广阔的天地。

质谱学应用的这种进展, 是和仪器性能的提高、推广条件的成熟分不开的。在电子、电子计算机、超高真空和精密机械加工等新技术的武装下, 质谱仪器的水平有很大提高。已有多种型号可供选

择；过去价格昂贵，使用上要求较高熟练技巧的状况也正在改变。

质谱学应用上的这种进展，还有另一个重要原因。人们日益认识到，质谱分析过程存在着许多可以利用的机会。成熟的质谱方法和其他技术、设备、特殊知识相结合，可以开创新的局面。

1. 3 我国的发展状况

解放前，我国只有个别学者在国外作过质谱工作。建国后三十年来，我国已研制出多种型号质谱仪器，开展了多方面的质谱应用研究，已具备不弱的设备条件，形成了一定的队伍。

1.3.1 质谱仪器研制

五十年代后期，我国有关科研单位和大学分别研制了单聚焦式、射频式和回旋式质谱仪器。我国是研制四极质谱较早的国家之一。

1959年便开始讨论了高频四极场的性质，继而制作了相应仪器。

六十年代初，试制出大型同位素质谱计ZhT-1301，曾批量生产，满足了原子能事业和地学应用的一定需要，填补了我国质谱仪器工业产品的空白。

相继有一些其它型号研制出来。例如ThD-01大型质谱计，既可作同位素分析，又可作化学分析。並可与气相色谱、计算机联用，组成色谱-质谱-计算机系统(ThD-01S)。

ZhP-2型和ZhP-ΔII型是我国有关单位研制出的火花源双聚焦质谱仪。相对灵敏度达 10^{-8} — 10^{-9} 。

近年又研制出ZLF-300离子探针和LT-1型扫描式离子探针。此类微分析仪器，在国外也出现不久。

此外还曾研制和生产了多种专用或小型仪器。例如可用于工业流程分析或呼出气体分析的ZhG-01，适于年代测定ZhP-3型质谱计，ZLS-23氦质谱检漏仪，ZhP-6型飞行时间质谱计等。

1.3.2 质谱技术的应用

① 原子能事业：进行了铀、锂、硼、氟、氘等核燃料和核材料的同位素分析，进行过燃烧、裂变产额测定，以及某些气体、找矿等方面研究。

② 地质、地球化学：~~测定了地质体、宇宙物质的同位素年龄~~，研究矿床成因、成矿时代、物质来源、同位素丰度分布变异、有机地球化学等问题。

③ 石油化工：分析了大量石油化工产品，研究了油、气成因和运移中的碳同位素行为等。

④ 材料科学：超纯金属半导体材料中杂质分析，金属中气体含量分析，合金表面分析，基体中杂质深度分析等。

⑤ 医药卫生、环境科学：中草药有效成分鉴定，致癌物分析，合成药物分析，大气、水质污染，人体中微量元素分析，心肺功能研究等。

⑥ 农业：测定重氮示踪原子，研究氮肥对农作物肥效，光合作用等。

此外在空间研究、公安刑事剖析、等离子体诊断、氧气顶吹转炉炼钢流程控制、真空检漏也开展了一定工作。

1.3.3 队伍和学术交流

目前我国从事质谱工作人员约有一千余人，进口和我国自己研制的各类质谱仪器（不计真空检漏质谱计）约三百多台。

1961年于北京举行了第一次全国质谱技术会议。来自原子能、化工、石油、地质、钢铁、高等院校和厂家代表三十多人。主要交流了质谱仪器的安装、调整和使用方面的经验。

1978年于合肥召开了第二次全国质谱学会议。来自全国各地128个单位的二百多名代表出席了会议。会议交流总结了十多年来

质谱仪器研制、同位素分析，有机分析，火花源杂质分析，离子探针分析及离子光学理论等方面工作。並准备出版会议资料选编。

1980年于杭州举行了中国质谱学会成立大会，隸属于中国物理学会。学会的学术性刊物《质谱》已试刊出版。

1.3.4 差距

与国外先进水平相比，似有如下三方面的差距：

① 一般说来，研究性质的工作选题水平不高。

质谱学应用中有相当部分的工作属于常规工作，当然，其中有改进提高问题。就这部分工作来说，有差距，但並不大，有的甚至还不差。但是从我国的国情出发，发挥我们自己的专长，发挥“杂交”优势，作一些有价值的、新颖的课题，尚注意的不够。

② 缺少有特点的质谱仪器

我们目前拥有的质谱仪器几乎都是商品仪器，限于“大路货”水平。较少注意到在整机选型上，在关键的部件上突破现行的格式，为开展有特点的工作创造物质条件。

③ 对质谱学中的方法学注意不够。

近些年来质谱学的应用扩展很快，这个事态说明了质谱学的方法学的发展。我们要注意总结贯穿于各项应用中的研究方法和实验方法，即要注意“软件”问题。这个问题不仅涉及到同样设备条件下工作效率的高低，更重要的是影响到独立解决问题的能力。

第二章 离子光学基本原理

本章着重讨论带电的离子，在均匀磁场和径向电场运动的离子光学性质，从而进一步了解单聚焦磁质量分析器和双聚焦电磁质量分析器的工作原理。〔139〕〔140〕〔141〕〔142〕〔154〕〔155〕

2. 1 电磁场中离子运动的轨迹方程

一个径向的静电场和一个与之垂直的均匀磁场的组合，可以形成一个离子光学系统。它类似于几何光学中的棱镜和透镜的组合，具有相似的规律性。从这些规律性的公式，能计算离子束聚焦成像的位置，象宽，焦距，放大系数等。在特殊的情况下，即可导出单一的径向静电场和单一的均匀磁场的离子光学性质。

在图 2—1 中，一束离子以小的 α' 半散角由空间 I，射入空间 II，从空间 II 以小的半散角 α'' 出射在空间 II 中继续运动。 y_1^0 和 y_2^0 分别为入射束和出射束在场边界的截距。 a 为中心束运动的曲率半径。 ϕ 为场的开度角。 E 为电场强度。 H 为磁场强度。空间 I、II 分别用直角坐标系 (x_1, o_1, y_1) 和 (x_2, o_2, y_2) 表示。空间 II 用极坐标系 (r, φ) 表示。由于空间 I 和 II 中，都没有电场和磁场，所以离子束将按直线轨迹运动。但在空间 II 中，因为存在着径向电场和与之垂直的均匀磁场，所以离子的运动就必然受到这两个场的迭加影响。

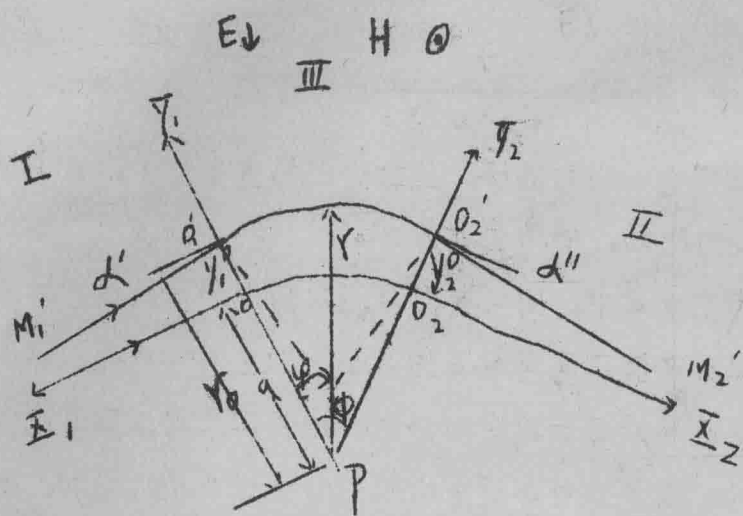


图 2—1 离子在电场和磁场中运动

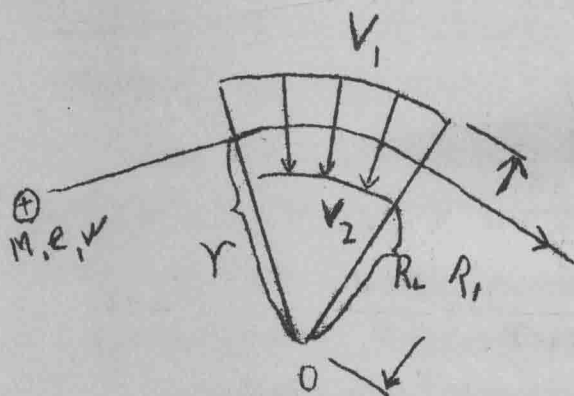


图 2—2 圆柱形径向电场

设空间Ⅲ只有一径向静电场，其电力线指向P点，静电场电位差 $V = V_1 - V_2$ ，半径为 R_1 与 R_2 。当离子束入射时，要求中心束的曲率半径 $r = a$ 处，其电位为零。那么，任意一点的电位 V_r ，可按下列

式计算*。

$$\begin{aligned} V_r &= - \int_r^a E_r dr = \int_r^a \frac{r}{a} \frac{\bar{V}}{\ell_n R_1 / R_2} dr \\ &= \frac{\bar{V}}{\ell_n R_1 / R_2} \cdot \ell_n \frac{r}{a} \end{aligned} \quad 2-1$$

* 参看福里斯普通物理学第二卷第一分册 P215.

由 $\ln \frac{r}{a}$ 泰洛展开, 一级近似可得

$$V_r = (r-a) \frac{V}{a \ln R_1 / R_2} \quad 2-2$$

设空间 III 只有一均匀磁场, 其磁力线垂直于 (r, φ) 平面 (即垂直于径向电场, 磁场强度为 H 。

现在考虑空间 III 中, 同时存在着径向静电场和均匀磁场的影响。

在空间 III 与 I 及空间 III 与 II 的界面上和在 $r=a$ 处, 将会出现电位飞跃, 这就导致离子速度的变化。当我们只考虑离子束的半散角 α 比较小时, 离子束可靠近中心束的圆半径 a 进行运动, 那么场界面引起的速度变化也很小。为此可进行与实验相符的近似计算。现假定射入空间 III 的离子质量为 m_0 , 速度为 v_0 , 那么在空间 III 中离子受到力的平衡。

$$\begin{aligned} F_{\text{向心力}} &= F_{\text{电场力}} + F_{\text{磁场力}} \\ \frac{m_0 v_0^2}{a} &= eE + \frac{ev_0 H}{C} \\ &= e \frac{\bar{V}}{a \ln R_1 / R_2} + \frac{ev_0 H}{C} \end{aligned} \quad 2-3$$

式中 C 为光速。注意向心力的方向与 $\vec{r}$ 的方向相反。

如果在空间 III 中, 只有电场 (或磁场) 单独存在, 那么离子在空间 III 中的运动曲率半径为 a_e (或 a_m) 分别可由 2-3 式得到:

$$a_e = \frac{m_0 v_0^2}{e} \cdot \frac{a \ln R_1 / R_2}{V} \quad 2-4$$

$$a_m = \frac{m_0 v_0 C}{eH} \quad 2-5$$

由 2-4, 2-5 式代入 2-3 式得

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_e} + \frac{1}{a_m} \quad 2-6$$

由 2-6 式可见, 离子中心束在空间 II 中的运动曲率半径是由电场和磁场的迭加影响的结果。

现在, 我们对离子束运动的轨迹, 如图 2-1 中的 $M_1'O_1' - O_1'O_2' - O_2'M_2'$ 进行计算。

一、在空间 I 中, 离子运动的轨迹为直线方程, $M_1'O_1'$ 直线可由下式表示:

$$Y_1 = Y_1^0 + \alpha' X_1 \quad 2-7$$

式中 α' 和 Y_1^0/a 的平方项可以忽略不计。

在空间 I 中, 当入射离子的速度和质量均有差别时, 记作为

$$v_I = v_0(1 + \beta_I) \quad 2-8$$

$$m = m_0(1 + \gamma) \quad 2-9$$

其中 β_I , γ 为小数, 其平方项可以忽略。

在空间 II 中, 非中心束离子的入射位置为

$$r_0 = a + Y_1^0 \quad 2-10$$

它的速度, 由于电位的突然变化, 即其值为 v_{II} 。根据能量守恒定律,

$$\frac{1}{2} m v_I^2 = \frac{1}{2} m v_{II}^2 + e\phi \quad 2-11$$

由 2-2, 2-4, 2-10 式得

$$\frac{1}{v} = Y_1 \cdot \frac{m_0 v_0^2}{e} \cdot \frac{1}{a_0} \quad 2-12$$

用 2-12, 2-8, 2-9 式代入 2-11 式并忽略小数的平方项得:

$$v_{II} = v_0 \left(1 + \beta_I - \frac{Y_1^0}{a_0} \right) \quad 2-13$$

在空间 II 与 I 界面上的初速度:

$$\dot{r}_0 = -\alpha' v_{II} = -\alpha' v_0 \left(1 + \beta_I - \frac{Y_1^0}{a_0} \right) = -\alpha' v_0 \quad 2-14$$