

质谱仪器

徐贞林 汪燕 编著

机械工业出版社



质 谱 仪 器

徐贞林 汪曠 编著



机 械 工 业 出 版 社

质谱仪器是一类将物质电离成离子,通过电磁场实现质荷比分离,作物质定性、定量分析的仪器,已成为有机化学、生物化学、医学、药理学、食品化学、法医学、石油化工、地球化学、污染研究以及其他许多研究领域中所不可缺少的有力工具。

本书以较少的篇幅,全面阐述了质谱仪器的基本组成,介绍各种离子源,质量分析器,离子接收器和各类质谱仪器的原理结构和设计方案,重点介绍了带电粒子在电磁场中的运动规律,通过对其在电磁场中聚焦、成像、偏转等规律的研究,为质量分析器的设计提供理论依据和指导原则。本书采用矩阵形式来进行描述,避免了较深的数学基础和繁琐的推导,这使具有大学数学和物理基础,而对离子光学理论不甚了解的广大读者更易接受,这是本书的一大特点。此外,本书介绍了近年来发展起来的软电离技术和结合我们科研工作的飞行时间质谱仪,使本书具有先进性。

本书读者对象为物理和电子学有关科技人员,质谱仪器的设计和操作人员,以及高等院校有关师生。

图书在版编目(CIP)数据

质谱仪器/徐贞林,汪畴编著. —北京:机械工业出版社, 1995.12

ISBN 7-111-04790-7

I. 质… I. ①徐…②汪… II. 质谱仪 V. TH84

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第10399号

出版人:马九荣(北京市百万庄南街1号 邮政编码100037)

责任编辑:贡克勤 版式设计:董永明 责任校对:姚培新

封面设计:姚毅 责任印制:王国光

机械工业出版社京丰印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行

1995年12月第1版第1次印刷

787mm×1092mm^{1/16}·6.75印张·161千字

0 001—1 000册

定价:13.00元

前 言

有关质谱仪器的书籍已经出版了一些,其中大多数从使用角度出发,重点介绍有机、无机化合物、同位素等分析中的质谱分析技术。本书试图从设计制造角度,阐述质谱仪器基本组成,重点介绍各种离子源、质量分析器、离子检测器和质谱仪器的设计制造技术。

在离子源章节,除介绍常规离子源外,还介绍了国内外有关软电离技术的新近研究成果。在质量分析器章节,从电子和离子光学角度,讨论带电粒子在电磁场中的运动规律,通过对其在电磁场中聚焦、成像、偏转等规律的研究,为质量分析器的设计提供依据和指导原则。书中采用矩阵形式来进行描述,从而避免了较深的数学基础和繁琐的推导,这使具有大学数学和物理基础,而对离子光学理论不甚了解的广大读者更易于接受。在质谱仪器章节,除介绍磁式和四极质谱仪器之外,还结合我们的科研工作,对飞行时间质谱仪器作了详细的论述。

本书是根据分析仪器专业本科生多年教学讲稿改编而成的。由于教学时数(32学时)限制,因此本书仅能以较少的篇幅阐述质谱仪设计制造技术一些原则性的问题。希望本书能成为高等院校有关仪器制造专业的一本教材。同时,由于质谱仪器结构复杂,应用范围广,因此操作使用人员不仅要精通分析技术,也需懂得仪器的结构原理,希望他们能从本书获得收益。

质谱仪器涉及多学科知识,限于我们的理论水平,书中片面和错误之处实所难免,恳请读者批评指正。

在编写本书的伊始,德国吉森(Giessen)大学H. Wollnik教授提供尚未公开出版的“Optics of Charged Particles”一书的手稿,陈林才教授和诸多仪器制造厂及使用单位的专家,为本书的内容提供素材和提出过宝贵意见,在此谨致谢意。

编著者

1995. 3

目 录

前言

第一章 绪论	1
一、发展概况	1
二、质谱仪器的组成、分类、主要参数及其应用	2
三、质谱分析法应用及特点	4
第二章 离子源	8
一、常规电离源	8
二、软电离技术	19
三、各种离子源的比较	29
第三章 质量分析器	31
一、扇形场透镜	31
二、四极透镜	51
三、象差及其校正	59
第四章 质谱仪器类型	65
一、静态磁式质谱仪器	65
二、四极质谱仪器	73
三、飞行时间质谱仪器	80
第五章 离子检测器	92
一、单接收器	92
二、多接收器	93
三、静电式电子倍增器	93
四、微通道板	96
五、离子—电子—闪烁检测器	99
六、照相板	100
第六章 质谱法的定性和定量应用	101
一、质谱法的定性应用	101
二、质谱法的定量应用	101
参考文献	103

第一章 绪 论

一、发展概况

质谱仪器是一类将物质粒子(原子、分子)电离成离子,并通过适当的稳定或变化的电磁场将它们按空间位置、时间先后等方式实现质荷比分离,并检测其强度来作定性定量分析的分析仪器。

质谱法已经成为有机化学、药理学、生物化学、医学、毒理学、食品化学、法医学、石油化学、地球化学、污染研究以及其他许多方面研究工作中不可缺少的工具。质谱技术已经发展到具有高度精密性和综合化的水平,这主要是由于生产和科学研究的迫切需要。另外,也是与近代物理学、电子学和真空技术的高速发展分不开的。

1885年W·温(W·Wien)在电场和磁场中实现了正离子束的偏转。1912年J·J·汤姆逊(J·J·Thompson)使用磁偏仪证明氖有相对质量20和22两种同位素存在。

最初的精密仪器是由J·丹普斯特(J·Dempster)在1918年和F·W·阿斯顿(F·W·Aston)在1919年制作的,用于测量某些同位素的相对丰度。阿斯顿的仪器类似于光学中的摄谱仪,利用感光板来测定离子流强度,可以对相对质量作比较准确的测定,这是被称之为世界上第一台质谱仪的仪器。

从30年代开始,离子光学理论逐步发展起来,通过对在磁场中离子运动规律的理论研究,发现将电场和磁场作适当的组合,可在很大程度上改善仪器的性能,为精确地测定相对原子质量奠定了基础。

在为离子光学理论的创立作出卓越贡献的学者之中,特别是马陶赫(Mattauch)和R·赫佐格(R·Herzog),他们在1934年首先阐述了双聚焦理论,1935年马陶赫根据这一理论制成了双聚焦质谱仪,这就是现今广泛采用的所谓马陶赫—赫佐格型双聚焦质谱仪的雏形。

1934年丹普斯特首先证明了火花离子源用于质谱分析的可能性,并且实验表明,采用这种离子源的质谱仪不仅灵敏度很高,而且有着广泛的适用性。1951年戈尔曼(Gorman)等首先采用电测法来记录波动性大的火花质谱,并用样品证明了这种检测方法的可靠性。1957年英国联电科学仪器公司(AEI)生产了第一台商售的马陶赫—赫佐格型双聚焦质谱仪——MS7火花离子源质谱仪之后,世界各国竞相发展,大大地促进了火花质谱分析的应用。

我国在解放前质谱技术处于空白状态。1969年,中国科学院上海冶金研究所、上海电子光学技术研究所、中国科学院科学仪器厂、北京分析仪器厂先后研制成功了双聚焦火花离子源质谱仪。1975年,上海新跃仪表厂制成采用二次离子质谱技术的ZLF-300型直接成象离子分析仪。1977年,中国科学院科学仪器厂制成采用双聚焦质谱系统的LT-1型扫描离子探针质谱微分析仪。1983年,中国科学院科学仪器厂和天津大学先后制成飞行时间质谱仪。目前,我国有诸多生产厂,如北京分析仪器厂、南京分析仪器厂、中国科学院科学仪器厂、新跃仪表厂等,可以生产多种型式的质谱仪,如同位素质谱仪、双聚焦质谱仪、离子探针质谱仪、飞行时间质谱仪、四极质谱仪、色谱-质谱联用仪等。

50年代以来,质谱技术获得了多方面的发展,主要表现在:

1) 离子光学理论进一步完善。1960年对离子在磁场和电场中的运动轨迹,已发展到二级近似计算方法。1972年,松田久(T·Matsuo)和H·沃尔尼克(H·Wollnik)等合作完成了考虑边缘场在内的三级轨迹算法,并编制成由电场和磁场组成的离子光学系统的三级象差系数的电子计算机程序。这为质谱仪器的设计提供了强有力的计算手段,如H·沃尔尼克利用此计算程序为MAT公司求取设计的最佳方案模拟了近60个不同的离子光学系统,最后为MAT90型质谱仪的设计提供了依据,使仪器获得非常理想的性能。

2) 由于近代物理学、真空技术、材料科学、计算机及精密机械等方面的进展,使质谱仪器的应用领域不断地扩展。质谱仪器不仅用于元素定性定量分析,而且用于亚稳离子、负离子、碎片离子的检测。有如测定精度可达 10^{-6} 的同位素质谱仪、鉴定有机分子结构分辨率达几十万的高分辨质谱仪、分析固体微区($1\mu\text{m}$)的杂质分布和深度(几个nm)分布的离子探针质谱仪、测定数十 μs 内快速反应组分瞬态变化的飞行时间质谱仪以及用于测量相对质量精度为 10^{-9} 相对原子质量单位、分辨率为 10^3 以上的大型质谱仪器等各种不同性能要求的仪器。

3) 目前质谱技术向扩大测定的相对质量范围的方向发展,以适应生命科学(包括生物化学、生物技术、临床分析、新陈代谢研究等)的发展要求。这是涉及到相对分子量高达数千至数万的对极微量热不稳定的有机分子的检测、鉴别和结构分析的重大课题。为了使这些有机大分子形成分子离子或形成可识别的少数碎片离子,发展了各种所谓软电离方法,如化学解吸电离法、激光解吸法、场解吸法、二次离子质谱法、快原子轰击法等。

4) 质谱-质谱联用技术的发展。这种联用技术与色谱-质谱联用技术相比,具有响应时间快、不需用一套复杂的接口装置和可获得亚稳态跃迁离子的全质谱信息。

二、质谱仪器的组成、分类、主要参数及其应用

(一) 质谱仪器的组成和分类

质谱仪器通常由四部分组成(图1-1):进样系统将被分析的物质即样品送进离子源;离子源将样品中的原子、分子电离成离子;质量分析器使离子按照质荷比的大小分离开;离子检测器用以测量、记录离子流强度而得质谱图。质量分析器是质谱仪器的主体。离子源的结构与性能对分析效果影响很大,因而可称之为质谱仪器的心脏。为使仪器正常工作,要求一定的真空系统和供电系统。为了安全操作,多数仪器设置了报警与继电保护系统。某些仪器还有质谱数据自动处理装置,可准确迅速地获得测试结果。

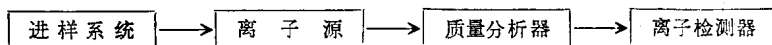


图1-1 质谱仪器组成框图

现代质谱仪器种类繁多,分类方法不一。一般是按质量分析器的工作状态分为静态仪器和动态仪器两大类(见表1-1)。

静态仪器的质量分析器是利用稳定的电磁场,按空间位置来分离离子束;动态仪器的质量分析器或者是利用纯高频电场,按离子轨迹稳定或不稳定来分离离子束(如四级质谱仪),或者是利用无场漂移空间,按离子飞行时间的快慢

来分离(如飞行时间质谱仪)。静态仪器又可按质量分析器对离子束的聚焦性能,分为无聚焦,

表1-1 质谱仪器分类

质谱仪器	静态仪器	单聚焦仪器 { 方向聚焦(角聚焦)仪器 速度聚焦仪器 双聚焦仪器 无聚焦仪器
	动态仪器	磁式动态仪器 无磁动态仪器

单聚焦和双聚焦的仪器。

(二) 质谱仪器的主要性能参数

1. 质量范围 表示仪器能分析的样品的相对原子质量(或相对分子质量)的范围,通常用原子质量单位来度量。1960年以来国际上规定以 ^{12}C 原子质量的1/12作为统一的原子质量单位,记为 u , $1u = 1.6605655(86) \times 10^{-24}g$ 。

2. 分辨率(又称分辨本领) 表征质谱仪器分离相邻质量离子的能力,是质谱仪器最重要的总体性能指标之一。分离相对质量为 m_1 和 m_2 两个离子所需的分辨率 R 用下式表示:

$$R = \frac{m_1}{m_2 - m_1} = \frac{m_1}{\Delta m} \quad (1-1)$$

如需分离氮气(28.006158u)和乙烯(28.031299u)两个离子,质谱仪的分辨率 R 应为

$$R = \frac{28.006158}{28.031299 - 28.006158} = 1110$$

衡量质谱仪器的分辨率的大小,是利用仪器所获得的质谱图。但是判断两个峰是否分开,却没有明确的规定。图1-2表示三种分辨状态。

就大多数情况而言,在质谱图中经常呈现出如图1-2b所示的谱图。确定图1-2b所示的两峰是否已经分开,目前还没有一个统一的规定。通常认为当两个峰之间“谷值”低于两个峰高的给定百分数(常用10%或50%)时,两个峰就分开了,将分辨率记作 $R_{10\%}$ 或 $R_{50\%}$ 。分辨率的这种测试方法要求两峰的高度相等,但是实际上很难找到等高的相邻峰。

我们可以选定某个完全分开的单峰来计算分辨率。如图1-3所示,单峰相对质量为 m ,其 $x\%$ 峰高处的峰宽 a 所对应的质量差 Δm 即为分辨率定义式中的分母。另一完全分开峰相对质量为 m_1 ,两峰间距为 b ,则可求出 Δm :

$$\Delta m = \frac{a(m - m_1)}{b}$$

即

$$R_{x\%} = \frac{m}{\Delta m} = \frac{bm}{a(m - m_1)} \quad (1-2)$$

通常 $x\%H$ 取成 $5\%H$ 、 $10\%H$ 和 $50\%H$ 。相应分辨率写成 $R_{5\%}$ 、 $R_{10\%}$ 和 $R_{50\%}$ 。

3. 灵敏度 它描述质谱仪器对样品的检测能力,是仪器的电离效率、传输效率、检测效率以及本底噪声等状况的综合技术指标。因使用场合的不同,灵敏度有不同的提法。它涉及多种因素,因此对给定的灵敏度数据要注意附加条件。此外,人们有时也引用检测限来描述仪器的检测能力。表1-2列出了有关灵敏度和检测限的几种定义,其中第一种被推荐作为灵敏度的一般量度。

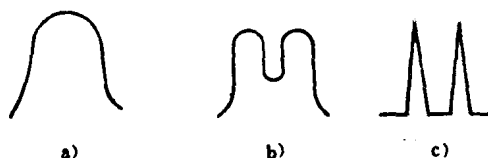


图1-2 三种分辨状态图
a) 未分辨 b) 低分辨 c) 高分辨

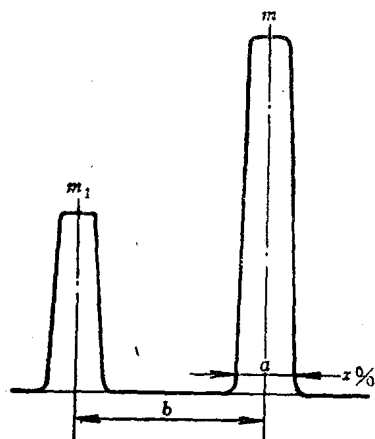


图1-3 分辨率的计算

表1-2 灵敏度和检测限的几种定义

序 号	场 合	定 义
1	样品量充分的气体分析	检测到的离子流强度/样品气体压强(源内或贮气瓶内)(A/133Pa)
2	少量样品直接进样	离子流强度×测量时间/样品总量(A·s/μg)
3	感光板检测	接收到的积累电荷/样品总量(C/μg)
4	极微样品分析	多少参与电离的样品粒子数产生一个可检测的离子(1个离子(接收器)/样品带上的粒子数)
5	分压测量	可检测的最小分压强(Pa)
6	强调检测限	一定样品消耗率下的信噪比(g/s→信号/噪声)
7	强调最小用样量	一次满意分析需要的样品量(g)
8	杂质分析(相对灵敏度)	同时可检测的最弱峰与最强峰之比(10^{-6})

灵敏度是个复杂的问题,与质量分析器参数、离子源类型、离子检测方法和样品成分有关。

4. 精密度和准确度 精密度表示仪器进行重复测量时结果的符合程度。目前,倾向于用6~10次的“次间”相对标准偏差为基础,附以一定误差置信水平(一般采用95%或90%)来表述。

准确度表示测得结果与真值的偏离程度。

质谱仪器的性能参数之间,既相互联系,在一定条件下又可相互转化。例如,一台质谱仪分辨率为20000,质量范围为1~1000u,按分辨率它应该能把相对质量为19999u和20000u的两个峰分开,但因质量范围只限定到1000,因此仪器最多只能分开相对质量为999.95u和1000.0u的两个峰。另外,在仪器实际操作时,可以牺牲一些分辨率来提高灵敏度和改善精密度。也可反过来,以牺牲一些灵敏度和精密度换取分辨率的提高。因此,实际工作中的仪器的性能参数,一般都是折衷选取的,而不是片面地追求单项性能参数的最佳值。

三、质谱分析法应用及特点

(一) 原子质量的精确测定

精确测定原子质量是质谱法一个最早的应用方面,多年来获得了持续的进展,在几种现行原子质量测定方法中占有重要的地位。根据1977年公布的原子质量表,H和He的质量数据小数点后已有9位数字(后两位不准),其它不少质量数据小数点后都有6~8位数字。这方面的成果,显示了质谱法依据质荷比展开离子组成具有最高的能力,也显示了质谱法在其传统研究方向上所达到的新水平。作为原子物理和原子核物理中一项基本参数的测量,工作意义是深远的。

原子质量的质谱测量,是一种侧重于峰位的精密测量。采用的方法是一种相对的、比较的方法。利用 ^{12}C 本身和由它派生的一系列谱线作为参考谱线,进行直接比较。现以图1-4加以说明,图中 m_0 为已知质量, m_1 是质量与 m_0 接近的另一已知质量。在 m_0 和 m_1 之间一段很小的质量范围内,可以认为谱线间的距离与质量呈线性关系,则有

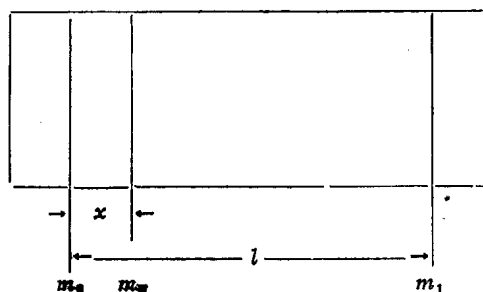


图1-4 原子质量测量原理

$$m_x = m_0 + (m_1 - m_0) \frac{x}{I}$$

原子质量精密测量的意义,除相对原子量数据的明显的重要性之外,还可用质谱仪来测定重核、裂变产物的精确质量。

(二) 火花源杂质分析

火花质谱分析法是测定高纯材料中微量杂质的重要方法之一。60年代曾经有过比较显著的发展。当前,作为一种常规手段,在固体多元素分析中仍然得到了比较广泛的应用。这种分析方法不需要复杂的化学处理即可分析多种形态的导体、半导体和绝缘体物质。

这种分析方法是使用一种对各元素普遍有效且灵敏度相近的火花电离过程,实现多元素的同时检测。

火花质谱分析法的主要特点是:

- (1) 灵敏度高 对于大多数元素,检测的物质摩尔比可达 10^{-9} 。
- (2) 分析元素的范围宽 原则上可测定周期表上从H到U的全部元素。
- (3) 分析的线性范围宽 在很宽的浓度范围内相对离子强度与浓度的关系是线性的。
- (4) 样品消耗量少 有利于稀少贵重的微小样品的分析。
- (5) 样品制备简单 对于导体和半导体可作火花离子源中的一个电极直接分析;对于非导体要掺入良导体材料冲压成形,制成电极来进行分析。

(三) 有机质谱分析

有机质谱法是当前最活跃的分析测试方法,其应用规模居于首位。有机质谱法包括天然产物、人工合成和生物代谢物的定性、定量与分子结构分析。质谱法与其他有机化合物分析方法相比,具有灵敏度高和通用性强的特点,特别是质谱法对有机化合物分子结构的分析,已占有重要的地位。由于质谱理论还有待进一步发展,因此仅用质谱法还不能完全确定分子结构,还需辅助于别的方法,如紫外、红外光谱及核磁共振等方法。

有机质谱法是建立在这样两个要点之上的:

1) 质谱法给出的质谱图,既包含有机化合物的分子离子(或特征碎片离子)与其质荷比大小的对应关系,又包含有机化合物的各个分子离子的含量与质谱峰高的对应关系,这是有机质谱法定性和定量分析的基础。

2) 在确定的电离条件下,可以得到能重现的特征质谱,也就是说可以得到有机分子结构以一定方式裂解形成的碎片体系——一个按质荷比排列起来完整的“家谱”。通过与标准谱对比,运用各类分子裂解规律的知识,可追宗溯代,弄清这个“世家”,即根据碎片和碎片的归属关系,再现原来的分子结构。

如前所述,如果有机质谱法能用于相对分子量高达数万的有机化合物的定性、定量和结构分析中,那么其广泛应用的前景是很难预测的。

(四) 同位素分析

质谱法的应用是从研究元素的同位素组成和测量原子质量开始的。目前,同位素分析技术已达很成熟的地步,积累了比较完整的关于峰高测量的方法和经验,构成质谱法基本实验技术的重要组成部分。近代同位素分析技术是以“准”、“精”、“少”、“稀”、“快”为特点的。

同位素分析的一些主要应用如下:

(1) 地质年龄测定 这是利用天然放射性同位素衰变速度相对恒定的原理,测定地球、天体物质形成及演化时间序列。通过同位素年龄,可以研究区域地质运动的空间与时间规律。

(2) 稳定同位素地球化学 由于自然界同位素组成的变化,正是各种外界地质条件的反映,因此稳定同位素地球化学分析在矿床研究方面获得广泛的应用,其中包括研究矿物质来源,研究成矿作用的物理化学条件,研究矿床的成因与分类以及用于寻找矿藏。

(3) 地震预测 地震机理及地震前兆现象的研究是地球科学的一个重大课题。在地震预报的研究中,质谱法受到特别的重视。前苏联地震研究学者认为,惰性气体起因于地下,能灵敏而准确地预报地震,如能与其他各种前兆现象一起观测,即可实现近期地震预报。经过观察得出一般规律:在地震前的一段时间内,地下水中的He增加10~11倍,Rn增加2~3倍,Ar和F等气体浓度也有所增加。他们曾用这个方法成功地预报过地震。

(4) 在空间科学中的应用 质谱法在空间探索中起重要的作用。月球样品(月岩、月壤、月球大气)以及其他星球表面气体、土壤、岩石的研究,包括矿物学与岩石学、化学与同位素组成、物理性质研究、有机与生物化学研究及同位素年龄测定等,无不求助于质谱技术。质谱技术被美国国家航空与宇宙航行局(NASA)列为最重要的分析方法之一。

我国对陨石开展了广泛的研究,特别是对闻名于世的吉林陨石雨进行了多学科综合研究,质谱技术发挥了重要作用。运用了多种质谱技术,测出陨石的年龄,这对于探讨宇宙体的形成和发展有重要意义。目前,世界各地已测定了400多个陨石的年龄,都在45~46亿年之间,证明陨石、月球和地球形成的年龄大致相近(45.5 ± 0.5 亿年),且同位素组成近于相等,表明它们的同源性,同属太阳星云凝集形成的天体。

自1969年阿波罗11号登月以来,相继多次登月,采集了近300kg月球样品,召开过4次月球科学讨论会,对月球岩石类型、矿物组成、同位素年龄、演化历史及核类变异等,进行了广泛的研究,获得了重要成果。

(五) 稳定同位素标记物质的检测

同位素标记方法被认为是继显微镜发明以来,生物学和医学科学历史上最大的成就之一。虽然目前放射性同位素的标记方法应用仍占较大比重,但随着人们对健康状况的日益关切,具有危害健康的 ^{14}C 、 ^3H 放射性同位素已禁止用于妇女和儿童,而代之以 ^{13}C 、 ^2D 、 ^{18}O 、 ^{15}N 等稳定同位素。对于稳定同位素标记化合物来说,质谱法几乎是唯一普遍适用的检测方法,其检测限可达 $10^{-12} \sim 10^{-9}\text{g}$,定性准确,并可进行定量和分子结构测定。

同位素标记法的基础是:

1) 自然界各种物质中的元素都具有确定的天然同位素组成,即每种同位素占有一定的原子百分比。

2) 每一元素的同位素都具有相同的化学性质。一般生物过程对待同位素将是一视同仁,即同位素在这个生物过程中具有相同的经历。

根据上面两点,我们就可以用与天然同位素组成明显不同的稳定同位素,去代替某物中普通同位素组成。这样含异常同位素组成的物质,就会有别于周围的一般物质,而打上了稳定同位素的“烙印”。通过质谱分析,可辨认出同位素标记物质,测定其数量变化,从而显示它们的行迹,这就是同位素标记方法。

标记化合物的主要应用之一是作定量分析的内标。如果需测定物质A的含量,需先配置一定量的与A具相同分子结构的标记化合物A',将A'和A作均匀混合,则A和A'的比例关

系一定。不管这种混合物经过什么化学反应或生物学反应,只需作A'的质谱分析,就可间接测得A的含量。这对于不容易直接测定的成分(如全身含水量)、不易定量分离的复杂混合物(如蛋白质水解液内氨基酸的含量)、在组织中仅以微量存在的活性物质(如痕量元素及激素)以及代谢物质分布的测定是非常有用的。

另外一个重要的应用是作过程的示踪。如果对食物、药物、毒物、代谢物、细菌等加以标记,就可能在活体内追踪这些物质的代谢转变;可以找出反应产物或现存代谢物的前身,从而确定代谢途径等。

第二章 离 子 源

在质谱仪器中,离子源的作用有两个方面:将被分析的物质电离成正离子或负离子;把离子引出、加速和聚焦。

离子源的性能不仅决定了质量分析器的型式,而且在很大程度上决定了整个仪器的灵敏度、分辨率和分析的准确度等。

离子源的类型不同,离子产生的方法也不同。目前,已有大量的电离方式不同的离子源,以适应于气相、液相和固相样品电离的需要。近年来,特别是为电离有机大分子化合物发展了多种形式的“软电离”技术。

对离子源的要求,除工艺性能好、使用寿命长、造价低之外,通常应是:①离子的产率高,并且稳定。也就是说,离子流强度高且稳定,以满足测量精度的要求;②离子利用率即传输率要高。也就是说,能按恒定的比例把产生的离子引出并加速,使之获得一定的动能;③离子束能量分散范围小,即离子的能量分布宽度应小,并且越小越好;④离子束散角小。也就是说,离子源应具有一定的会聚作用,形成具有一定几何形状的离子束,散角要小;⑤质量歧视效应要小。这是指在离子源中不应产生按质荷比大小偏转的离子流;⑥记忆效应、本底质谱小,即由离子源部件溅射的离子贡献小,以获得好的重视性;⑦样品利用率高,以满足对极微量样品的分析。

一、常规电离源

(一) 电子轰击型离子源

1. 电离机理 这种离子源是利用一定能量的电子碰撞气态或蒸气态样品,使样品产生电离。能量很低的电子与气体原子(或分子)碰撞时,只能发生弹性碰撞。当电子的能量较大时,既有弹性碰撞,也有非弹性碰撞。非弹性碰撞包括激发和电离等过程。

碰撞本质上是粒子间的相互作用。当气体原子与其他粒子(如电子、正离子、光子等)发生碰撞时,原子中的价电子容易吸收外来能量,使原子由基态激发到受激态。当粒子的能量足够大时,可以使原子中的一个价电子被激励到离原子核很远的轨道外,成为自由电子,而原子被电离成为正离子。为使气体原子电离,粒子必须具有的最低能量为

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = eV_i \quad (2-1)$$

式中, eV_i 为原子的电离能[eV], 其中 V_i 为电离电位[V]。

具有多个价电子的原子电离过程可以是失去一个电子而成为单电荷正离子,也可以再失去第二个电子而成为双电荷正离子,等等。相应的电离电位分别用符号 $V_i I$, $V_i II$, $V_i III$, ... 表示。高速粒子与气体原子在一次相互作用中也可以直接产生双电荷离子或多电荷离子。相应的多电荷电离电位等于中性原子、单电荷离子、双电荷离子等电离电位之和。表2-1列出部分元素气体原子的电离电位数值。

电子与气体分子碰撞时,分子首先在转动能态上受到激发,而后是振动能态和电子能态。由于分子在转动能级和振动能级上所需激发能远小于在电子能级上所需的,因此在其他条件

不变的情况下,低速电子在双原子分子气体中引起的激发次数,比它在单原子气体中所引起的激发次数要大许多倍。如电子能量足够大,使分子获得的能量超过分子能级允许的范围,则分子被电离。分子的电离现象比原子复杂,最简单的情况是分子失去一个电子,形成分子型离子,如 O_2^+ 、 CO_2^+ 等。分子电离电位可以大于或小于组成它的原子的电离电位。几种分子的电离电位和可能的电离过程如表2-2所示。大多数有机分子的电离能在7~13eV范围内。根据以上的分析,具有0~100eV能量范围内的电子可以实现气态样品的电离。如果希望获得易于识别的质谱图,应尽可能避免多电荷离子的出现,此时可在上述能量范围内来调整电子具有的能量。

表2-1 部分元素气体原子的电离电位

元素	电离电位(V)			元素	电离电位(V)		
	$\bar{V}_{I,1}$	$\bar{V}_{I,II}$	$\bar{V}_{I,III}$		$\bar{V}_{I,1}$	$\bar{V}_{I,II}$	$\bar{V}_{I,III}$
H	13.595	—	—	Zn	9.391	17.96	39.70
He	24.580	54.400	—	Be	9.75	21.5	32.0
Li	5.390	75.62	122.42	Kr	13.996	24.35	36.9
C	11.264	24.376	47.86	Ag	7.574	21.48	36.10
N	14.54	29.60	47.426	Cd	8.991	16.904	44.5
O	13.614	35.15	54.93	Xe	12.127	21.2	32.1
Ne	21.559	41.07	63.5±0.1	Cs	3.893	25.1	34.6±0.7
Ar	15.755	27.6	40.90	Hg	10.434	18.751	41
Cu	7.724	20.29	36.83				

表2-2 分子的电离电位和可能的电离过程

气体	电离电位(V)	可能的电离过程	气体	电离电位(V)	可能的电离过程
H_2	15.37	$H_2 \rightarrow H_2^+ + e$	CO	14.3	$CO_2 \rightarrow CO_2^+ + e$
	18	$H_2 \rightarrow H + H^+ + e$ (H_2 的离解能4.2eV, H电离能13.64eV, 共计17.84eV)		19.6	$CO_2 \rightarrow CO + O^+ + e$
N_2	15.8	$N_2 \rightarrow N_2^+ + e$		20.4	$CO_2 \rightarrow CO^+ + O + e$
	24.5	$N_2 \rightarrow N + N^+ + e$		28.3	$CO_2 \rightarrow C^+ + O + O + e$
O_2	12.5	$O_2 \rightarrow O_2^+ + e$	H_2O	12.59	$H_2O \rightarrow H_2O^+ + e$
	20	$O_2 \rightarrow O + O^+ + e$		17.3	$H_2O \rightarrow HO^+ + H + e$
				19.2	$H_2O \rightarrow HO + H^+ + e$

严格地讲,电子与气体原子(或分子)碰撞不是刚体碰撞。在刚体碰撞中,只有当刚体相接触时才有相互作用。而原子(或分子)与带电粒子碰撞时,一方面要考虑粒子靠近时出现的作用力,另一方面应考虑粒子的波动性。带电粒子的碰撞,实质上是粒子相互靠近到一定距离时发生的能量交换。一般引入粒子的作用半径 R 来表示电子与原子(分子)间能够相互作用的最大距离,将 $\pi R^2 = q_e$ 定义为原子(或分子)被电子碰撞的截面,简称碰撞截面,单位为 cm^2 。它是电子与气体原子(或分子)发生的各种碰撞(如弹性碰撞、激发碰撞、电离碰撞等)截面的总和。其中电离碰撞截面 $q_{e,i}$ 与碰撞截面 q_e 之比定义为电离几率 f_i ,即

$$f_i = q_{e,i} / q_e \quad (2-2)$$

电离几率是电子能量的函数,此函数称之为电离函数。几种气体的电离函数曲线如图2-1所示。由图可见,大多数气体存在最大的电离几率,所对应的电子能量在100~150eV范围

内。各种气体的电离碰撞截面与电子能量有类似的关系,也就是说,电离碰撞截面也是电子能量的函数。如在电子能量为75eV时,氩的电离碰撞截面 $q_{ei}=3.52 \times 10^{-10} \text{cm}^2$ 。

上面所讨论的电离几率,是指一个电子与一个原子(或分子)产生电离碰撞的可能性。很明显,在电子轰击型离子源中所形成的正离子流强度 I 与电子流的强度 i_e 、被测气体的密度 ρ 和电子在源中实际走过的路径 s 成正比,即

$$I = q_{ei} \rho s i_e \quad (2-3)$$

由上式可见,为了获得足够大的正离子流以利于检测,应该:①根据具体的被测气体选择相应的电子能量,使电离碰撞截面 q_{ei} 具有最大值;②采取一定的措施增大电子在离子源中的实际路径 s ;③采用较大的电子流强度 i_e 。

电子轰击型离子源的优点是得到的离子流稳定性好,产额高,因而应用最广泛。在气体分析、同位素比测定和有机物结构分析的质谱仪器中都采用这种离子源。其缺点是,当样品分子量太大或稳定性差时,常常得不到分子离子,因而不能测定相对分子量。

2. 离子源结构 图2-2为简单结构的电子轰击型离子源。直热式阴极 f 产生电子,

由电离室 a 的正电位加速,轰击进入电离室中的气体使之电离。阳极 T 接收阴极发射的电子和电离产生的负离子(即电子)。电离室中离子排斥极 R 对电离室取正电位,以改善电离性能。采用磁铁(N、S)的目的是使电子在磁场作用下以螺旋运动的形式通过电离室,以增加电子在电离室中的路径。在电离室中产生的正离子,由处于负电位的加速电极引出并使之加速。现以在飞行时间质谱仪的研制中所采用的离子源为例,对这种离子源的主要组成讨论如下:

(1) 电离室结构 如图2-3所示,它由不锈钢板加工而成。在正视图的左右两侧的开槽内装有直热式阴极和阳极,在其上分别放置两块小型永久磁铁。钨阴极发射的电子由 $1\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ 的方形孔(见左视图)进入电离室,通过宽为 3mm 和直径为 18mm 的电离室空间,由 $3\text{mm} \times 3.6\text{mm}$ 的方形孔(见右视图)进入阳极。被测气体由正视图上方的孔进入电离室,使之与电子流方向呈垂直状态。

(2) 直热式阴极结构 如图2-4所示,阴极组件固定在陶瓷板 5 上,通过此板与电离室相连

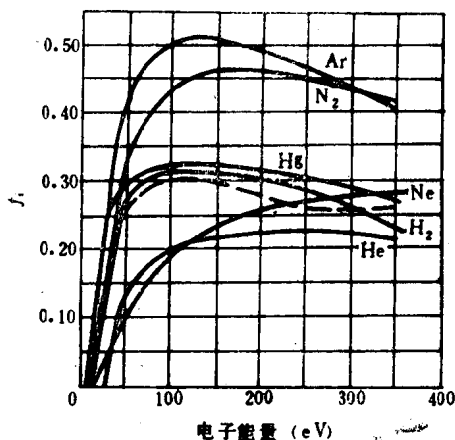


图2-1 几种气体的电离函数曲线

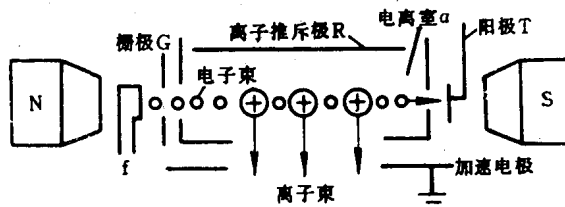


图2-2 电子轰击型离子源

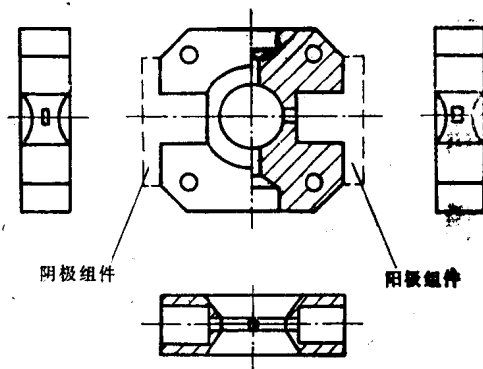


图2-3 电离室结构

接。支持柱2与弹性支架4以及弹性支架与阴极丝1都采用点焊方式连接。虽然阴极丝的更换不太方便,但结构比较简单。为了防止阴极按全方位角发射电子,故加有屏蔽罩3。利用罩上一定的电位,使电子以同一方向进入电离室。

常用钨带作为阴极材料,大小为 $0.04\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 。由于钨阴极容易氧化,分析碳氢化合物时也不够稳定,因此采用铯带更为有利。

由于阴极对仪器的灵敏度、稳定性和分辨率都有影响,因此必须给予重视。其中非常重要的是,必须稳定阴极丝的供电电流,以保证发射电子流的稳定性。全波整流后的直流经晶闸管向钨阴极提供 $2 \sim 5\text{A}$ 的直流电流。晶闸管由常规单结晶体管电路触发,因此触发电路受控于钨阴极两端电压。这样构成的负反馈系统,控制晶闸管的导通角,可实现对钨阴极电流的无差调节。

阳极的结构类似于热阴极屏蔽罩,一般用不锈钢薄片制成。

(3) 永久磁铁 采用小型永久磁铁,形成强度为 $5 \times 10^{-4}\text{T}$,且方向大致与电子流方向一致的辅助磁场,因此电子绕磁力线作螺旋线运动,这就显著增大了电子在被测气体中的实际路径,同时使电子束的发散角不致于过分增大。这样,可使离子源灵敏度提高几倍甚至几十倍。

应该引起注意的是,在辅助磁场的作用下,电离室中所产生的正离子也按螺旋线运动。根据洛伦兹定律,与磁场方向垂直的速度分量 $v_y = v_0 \sin \alpha$,它使离子在与磁场方向相垂直的平面内作圆周运动,运动半径 ρ 为

$$\rho = \frac{mv_0 \sin \alpha}{(ze)H} \quad (2-4)$$

式中, v_0 是与轴线(磁力线)成夹角为 α 的离子速度; m 是离子质量; (ze) 是离子所带的电荷(其中 e 是一个电子的电荷, z 是正整数); H 是磁场强度。

上式说明,不同质荷比(m/ze)的离子具有不同的运动半径,也就是说在电离室中离子束已按质荷比的大小排布。这种现象称之为质量歧视效应。质量歧视效应使不同质荷比的离子具有不同的初始能量,是引起离子能量分散的重要原因,直接影响仪器的分辨率。为了减小质量歧视效应,一般都将电离室的宽度做得很小,同时采用推斥极来改善电离室内的电位分布。

(4) 离子推斥极 它与加速电极分别放置在图2-3电离室俯视图的上方和下方,其间相距为 3mm ,它构成了电子束的宽度的限制尺寸。采用离子推斥极可以改善电离室内的电位分布,如图2-5所示。其中图a是电离室中无推斥极的电位等位线。图b表明,使用推斥极可改善电离室内的电位分布。由于电子和离子在电离室中的运动方向受电位分布的影响,因此规则的电位分布(见图2-5b)有利于电子和离子的定向运动,从而增大离子流强度,减小离子能量分散。一般离子推斥极对电离室取正电位,选择适当的推斥极电位还可以改变被测气体的相对电离几率。

3. 离子源的离子光学系统 离子源中一般都有将离子引出电离室、并进一步加速、聚焦

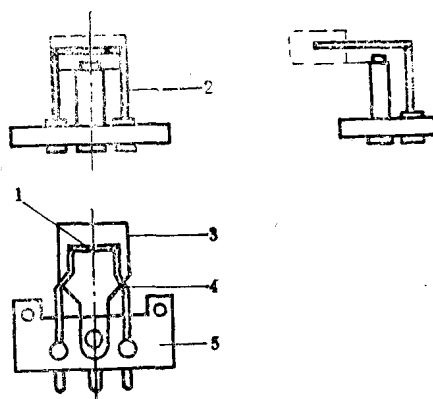


图2-4 直热式阴极结构

1—阴极丝 2—支持柱 3—屏蔽罩 4—弹性支架 5—陶瓷板

成一定形状的离子束的静电透镜系统,即离子源的离子光学系统。静电透镜是指施加一定电位的中心开孔的金属薄板或圆筒构成的电子和离子光学器件。由多个静电透镜组成透镜系统。它的主要作用是将电离室中大部分离子以很小的散角送至质量分析器。因此,离子光学系统一直是离子源设计中的关键问题之一。

离子光学系统的设计方法有以下几种:

(1) 数学计算法 利用电磁场理论来计算在静电透镜中的场分布和离子运动轨迹,并进而确定静电透镜的几何参数和电参数。

(2) 模拟法 利用电解槽、电阻网等实验方法模拟所采用的透镜系统,确定离子运动轨迹和透镜参数。电解槽法是根据电解液中电流场与真空中静电场的相似性为基础的。这种方法是将按照透镜做成的导体模型放入电解槽中,并在导体模型上施加与透镜成比例的电压,用探针测定所形成的电解液电流场中的电位分布,从而获得透镜的电位分布。我们假定将电解槽内电解液分成许多小格,并把各小格中分布的电阻用相应的总电阻来代替,结果得到一个由许多电阻连结而成的网格,这就是电阻网法的基本设想。这种方法的精确度可比电解槽法更高,但对于形状复杂的透镜系统需要作一些修正。

(3) 实验法 由于数学计算法往往忽略许多实际因素,而模拟法也是有条件的,因此,最终仍需用实验方法加以验证,确定有关参数。

在我们所研制的离子源中,采用了如图2-6所示的离子光学系统,其中偏转电极上下加有不同的电压,用于调整离子束的垂直位置,其他电极组成静电透镜系统。各电极间用陶瓷、玻璃或聚四氟乙烯作电绝缘,并保持一定的间隙。整个离子源固定在地电极上。根据飞行时间质谱仪的要求,各电极上所加的电压应使离子束聚焦于距地电极为290mm的离子检测器上。此离子源参数见表2-3。

有的电极做成左右两片并施加不同的电压是为了克服由于机械加工和装配误差对离子束的影响。

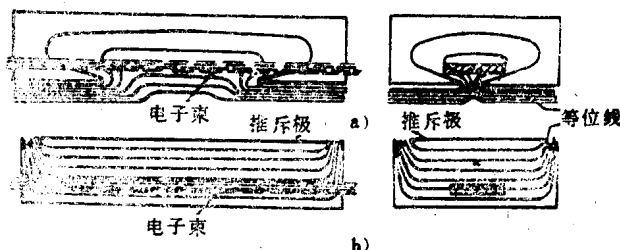


图2-5 排斥极的作用

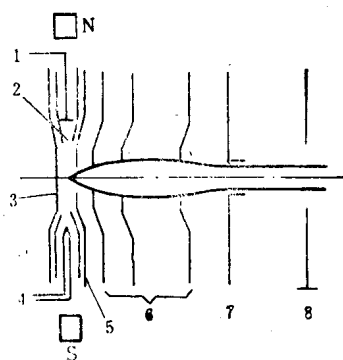


图2-6 电子轰击式离子源的离子光学系统

1—阳极 2—电离室 3—排斥极 4—阴极丝
5—引出极 6—聚焦极 7—偏转极 8—地电极

表2-3 用于飞行时间质谱仪中的离子源参数

电极名称	电压 (V)	缝宽 (mm)	极间距离 (mm)
排斥极	+142	0	1
电离室	+125.6	—	1
引出电极	+130	0.4	3
左右第一聚焦电极	+70±10	3.4	5
左右第二聚焦电极	+9±1	2.4	10
第三聚焦电极	+91.2	4	7
上下偏转电极	+80±2	16	15
地电极	0(地电位)	φ50	