

質譜學

Γ.P. 李克 著

科学出版社

學 譜 質

Г. П. 李 克 著

張 家 琨 譯

科 學 出 版 社

Г. Р. РИК
МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ

Гостехиздат

1953

內 容 提 要

本書共分九章。第一、第二兩章扼要地說明了元素及同位素原子結構、同位素質量的意義以及測定同位素原子量的幾種可能的方法。第三、第四章詳細地說明了質譜學儀器的分析器所根據的原理、離子光學系統的性质和離子源。第五章詳細地介紹了1952年以前所發表的各種類型的質譜學儀器。第六、第七章敘述了質譜學儀器中的離子記錄系統及各種電子線路。第八、第九章說明了質譜學工作的基本問題以及質譜學的應用。

在原子核物理、物理化學分析以及應用同位素的許多科學中，質譜學儀器是一種根本的工具。本書除了全面地說明了質譜學儀器及其應用以外，在書後並列舉了許多參考文獻，對於要在這方面工作的同志，是一本很好的參考書。

質 譜 學

原著者	[蘇 聯] Г. Р. 李 克
翻譯者	張 家 琨
校訂者	楊 承 宗
出版者	科 學 出 版 社
	北京朝陽門大街117號
	北京市書刊出版業營業許可證出字第061號
印刷者	北 京 西 四 印 刷 廠
總經售	新 華 書 店

1957年12月第一版	書號：0989 字數：223,000
1959年2月第二次印刷	開本：850×1168 1/32
(京)1,801-2,800	印張：815/16 插頁：4

定價：(10) 1.70 元

譯 者 的 話

這本書的俄文版是 1953 年出版的，因此作者蓋爾基·魯陀福維奇·李克 (Георгий Рудольфович Лик) 同志特地為中文譯本重新編了一張穩定同位素表，並補充了蘇聯學者近年來所發表的與質譜學有關的文獻索引。李克同志並為中文譯本寫了一篇序。

原書有些印錯之處，經作者來信指出，在譯本中已加以更正；另外經作者同意，有幾處地方文字作了一些修改。

對於李克同志的熱忱關懷與幫助，譯者特此表示衷心的感謝。

書中有“*”號的註是譯者加的，其餘用阿拉伯字的註是原書的註。

書中有些不常用的名詞，其中包括尚無確定譯名的名詞，在書中第一次出現時註了原文，在書後又加了一個“一些不常用名詞的譯名表”備查。

由於俄文水平以及業務水平的限制，一定難免有很多錯誤，請專家及讀者同志們指正。

作者爲中文譯本寫的序

這本書是質譜學的引論。它是爲在工作中要利用同位素分析法的廣大範圍的專家與學生寫的，並不是一本詳盡的實用工作指導手冊。這本書第一次於 1953 年出版，包含在 “Современные проблемы физики” 叢書中，於 1956 年在民主德國出版了它的德文譯本。

作者爲中文譯本重新編了一張新的同位素表，並增加了近年來蘇聯學者在質譜學方面及與之相接近的方面所發表的文獻的索引。

雖然這本書出版已有四年了，但作者希望對中國讀者仍然有所用處。

1957 年 1 月 28 日于列寧格勒

原 序

所謂質譜學 (Масс-спектроскопия) 通常是指在某些“樣品”中測定質量與同位素相對含量的方法。除了原子核物理學以外，這方法在利用同位素作為指示劑的許多知識領域內也很有價值。質譜學的文獻很少。從 1942 年英文版譯成俄文的阿斯登的“質譜與同位素”在很多方面已過時了。在“物理學的進展”雜誌上關於質譜學最近的評論發表於 1935 年。教科書例如 Э. В. 史包斯基的“原子物理學”教程中的個別章節非常簡單。A. B. 特洛菲莫夫在“分析化學雜誌”(1950 年) 上的評論只是從氣體分析的觀點說明了這方法的一些可能性。在外國文獻出版局出版的關於同位素的論文集，關於這個問題，也只能看到片斷的報導。本書的任務除了說明這個方法的物理基礎以外，還向讀者介紹典型的儀器與分析的方法。在用質譜學方法解決各種物理、化學與地球化學問題的例子中表明了這個方法的可能性。材料的敘述照顧到在原子核物理學方面沒有特殊知識的廣泛範圍內的讀者。在書中注意到了 1952 年初以前在質譜學方面所得到的主要結果。

目 錄

譯者的話

作者爲中文譯本寫的序

原序

第一章 引論	(1)
§ 1 元素與同位素	(1)
§ 2 放射性的與非放射性的同位素	(3)
第二章 同位素的質量及其測定	(5)
§ 1 原子核的結構	(5)
§ 2 同位素的質量	(5)
§ 3 原子核的結合能	(7)
§ 4 同位素的分類	(10)
§ 5 作爲穩定性的判據的質量	(12)
§ 6 測定同位素質量的方法	(14)
§ 7 計算同位素質量的可能性	(14)
§ 8 從核反應的平衡來測定同位素質量	(15)
§ 9 測定質量的光譜學方法	(21)
§ 10 測定原子核質量的射譜學方法	(25)
§ 11 質譜學	(26)
第三章 質譜學的離子光學系統	(29)
§ 1 離子光學的類似性	(29)
§ 2 離子在縱的靜電場中的運動	(30)
§ 3 離子在橫的靜電場中的運動	(32)
§ 4 離子在柱形容電器的徑向電場中的運動	(36)

§ 5	靜電透鏡	(39)
§ 6	靜電透鏡的基本方程式	(39)
§ 7	最簡單的透鏡即光闌	(41)
§ 8	其他類型的靜電透鏡	(45)
§ 9	關於靜電場對離子束作用的概論	(46)
§ 10	離子在均勻的縱磁場中的運動	(47)
§ 11	離子在均勻的橫磁場中的運動	(50)
§ 12	π - 弧度的均勻磁場的聚焦性質	(51)
§ 13	磁場中的色散作用	(52)
§ 14	不均勻的橫磁場	(55)
§ 15	短磁透鏡	(56)
§ 16	均勻的扇形磁場	(57)
§ 17	用扇形磁場聚焦離子的新原理	(67)
§ 18	離子射線在扇形磁場中的進程的幾何作圖法	(71)
§ 19	關於磁場聚焦作用的概論	(72)
§ 20	扇形靜電場	(73)
§ 21	電場與磁場對離子束的複合作用	(74)
§ 22	離子光學系統在實際上的實現	(75)

第四章 質譜學的離子源

§ 1	對離子源的一般要求	(78)
§ 2	離子源中可能的電離方法	(79)
§ 3	極陰射線離子源	(80)
§ 4	低電壓毛細管電弧離子源	(81)
§ 5	高頻火花離子源	(83)
§ 6	慢電子電離離子源	(83)
§ 7	氣體分析的離子源的結構	(96)
§ 8	分析被研究元素的蒸汽的離子源	(98)
§ 9	擺動電子束的離子源	(104)
§ 10	分析固相樣品的離子源	(105)
§ 11	放射性同位素的離子源	(109)

§ 12 離子的速度過濾	(112)
第五章 質譜學儀器	(114)
§ 1 概論	(114)
I 靜態的系統	(114)
§ 2 聚焦的類型	(114)
§ 3 質譜儀與質譜計	(115)
A. 沒有聚焦作用的儀器	(116)
§ 4 拋物線法	(116)
§ 5 具有離子速度濾器的質譜儀	(120)
B. 速度聚焦的儀器	(121)
§ 6 論“速度”聚焦作用	(121)
§ 7 阿斯登的質譜儀	(121)
B. 角聚焦的儀器	(124)
§ 8 丹姆斯特的質譜計	(124)
§ 9 其他的 π - 弧度質譜計	(128)
§ 10 扇形磁分析器的質譜計	(130)
§ 11 新型聚焦的扇形質譜計	(134)
§ 12 具有磁透鏡的質譜學儀器	(135)
Γ. 雙聚焦的儀器	(136)
§ 13 雙聚焦作用	(136)
§ 14 扇形雙聚焦質譜計	(137)
§ 15 具有兩個扇形場的儀器	(139)
§ 16 雙聚焦的質譜儀	(144)
§ 17 直線標度的質譜儀	(147)
§ 18 平方根標度的質譜儀	(148)
§ 19 高分辨本領的質譜儀	(152)
§ 20 雙聚焦扇形質譜計	(152)
§ 21 擺線型質譜計——“擺線質譜計”	(153)
II 動態的系統	(159)
§ 22 第一個動態質譜計	(159)
§ 23 電場脈衝質譜計	(160)

§ 24 電場與磁場脈衝質譜計	(162)
§ 25 記時質譜計	(164)
§ 26 射頻質譜計	(167)
§ 27 在質譜學中加速器的應用	(171)

第六章 記錄離子的方法

(174)

§ 1 概論	(174)
§ 2 照相法	(174)
§ 3 電荷法	(176)
§ 4 測量離子電流的靜電計線路	(178)
§ 5 真空管靜電計線路	(179)
§ 6 測量兩離子電流之比的線路	(181)
§ 7 應用轉換器測量離子電流	(185)
§ 8 二次電子倍加器的應用	(188)
§ 9 離子閃爍計數器	(189)
§ 10 記錄放射性同位素離子的放射性測量法	(190)

第七章 質譜學中的電子線路

(192)

§ 1 概論	(192)
§ 2 獲得穩定加速電壓的線路	(192)
§ 3 離子源電子束線路	(196)
§ 4 磁場的穩定	(197)
§ 5 用輔助質譜計來穩定主要質譜計的工作狀況	(199)
§ 6 用離子光學的方法穩定質譜儀的工作狀況	(200)
§ 7 自動記錄器的應用	(202)

第八章 質譜學分析法

(204)

§ 1 兩個典型問題	(204)
§ 2 精確地測定質量	(204)
§ 3 質量標度的直接刻度法	(205)
§ 4 比較法 (“括弧”法)	(206)

§ 5	質量雙線法	(207)
§ 6	質譜儀測量的缺點	(210)
§ 7	用質譜計精確測定同位素質量	(212)
§ 8	用密度法測定同位素的相對含量	(213)
§ 9	用質譜計測定同位素的相對含量	(214)
§ 10	分析樣品的製備	(218)
第九章	質譜學方法的一些應用	(220)
§ 1	概論	(220)
§ 2	同位素百分含量的精確化	(221)
§ 3	穩定指示劑的方法	(222)
§ 4	幾個地球化學問題	(226)
§ 5	用質譜學研究放射性同位素	(230)
§ 6	用質譜儀分離同位素	(235)
§ 7	用質譜學法證明中子的放射性	(237)
§ 8	用質譜計測定氣體混合物中組分的分子量	(239)
文獻		(242)
附錄 I		(255)
表 1	同位素	(255)
表 2	質量雙線	(269)
附錄 II		(273)
一些不常用名詞的譯名表		(281)

第一章 引 論

§ 1 元素與同位素

直到二十世紀初為止，化學元素的觀念是建立在原子的不變性與穩定性的概念上的。倫琴射線與放射性過程的研究大大地改變了我們對原子結構的認識。已經無可懷疑地證明了，許多元素的原子在蛻變着，轉變成其他元素的原子。已經確定，具有放射性的元素組成三個系：鈾鐳系，釷系和錒系，其中個別的成員在化學性質上彼此非常相似。在 1906 年包脫烏特證明，鐳前面的釷在化學性質上與釷一樣。以後又確定，釷系中的一個新釷，化學上與鐳一樣。光譜與倫琴譜的研究證實了這些結論。在 1913 年索地發表了化學性質相同的放射性同位素表（圖 1）。這樣就必須把許多放射性元素與普通的已詳細研究過的化學元素放在週期系的同一格子中。

具有同一化學性質但不同放射性的原子，由於在門捷列夫表中佔同一位置，被稱為同位素。從現代觀點來看這種定義是不嚴密與不充分的。例如，很難說普通氫與重氫的化學性質是一樣的，而氫的分離就是根據它們化學性質的差別。在現代，把具有同樣核電荷而不同質量的原子叫做同位素。在討論不同原子的集合時，“同位素”這一術語更廣義地被應用着。在第一種情況下我們所指的是一個元素的同位素，而在第二種情況下則是指很多元素的同位素（例如，同位素表）。在放射性元素系中發現的同位性現象，以後在大部分化學元素中也確立了。同位素的存在是普遍的規律，而有些元素之沒有同位素則是個別的例外。從羅蒙諾索夫時代起在化學中起着重要作用的原子量已是某一元素的同位素天

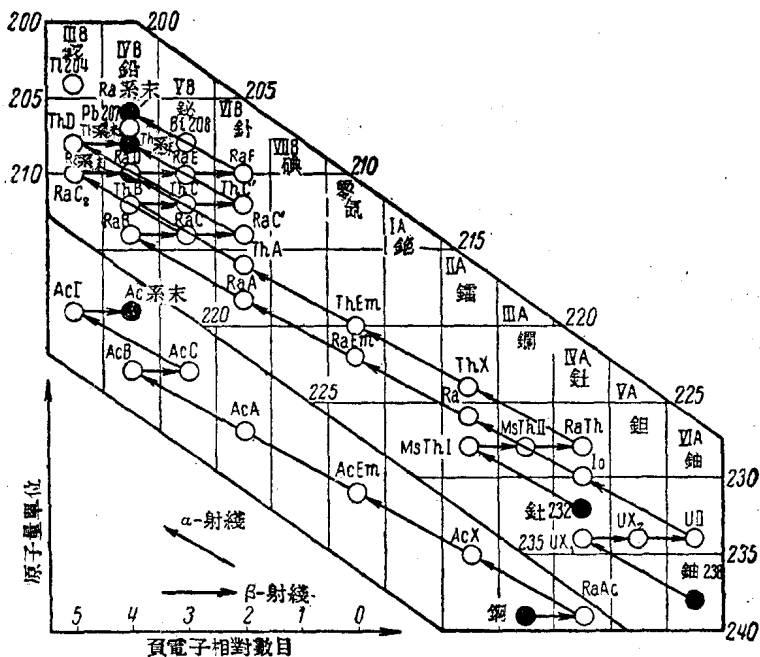
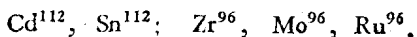
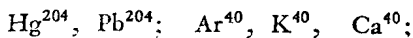


圖 1. 放射性元素與週期律 (索地, 1913 年)

然混合物的平均特徵。

在短時間內,由於研究方法的發展,已經發現了幾十種新的同位素。隨着人造放射性的出現以及原子核物理技術方法的改善,已經得到許多放射性同位素。到現在為止已知同位素的總數超過 700。

在同位素總的集合中應分出同量異位素來,同量異位素是具有同一質量的不同化學元素的原子。可以引下列同量異位素作為例子:



§ 2 放射性的與非放射性的同位素

看了現在已知的天然的與人造的同位素表^[180]以後，應該清楚地想到，廣泛採用的同位素分類法——“放射性的”與“穩定的”——是根據什麼判據的。近代關於原子核轉變機構的知識還太表面，不能夠很確鑿地斷定某一同位素的穩定性。同位素的“穩定性”的觀念在原則上必須有兩個知識，即在什麼條件下可以檢驗其穩定性以及用什麼方法來研究穩定性。

在我們的行星在地質時間過程中所處的熱力學條件下，放射性性質實際上不能在外部條件影響下發生改變。即因此放射性過程對於測定地質時間來說是基本的過程。但在這樣的情況下，即當原子核的放射性蛻變與原子的電子殼層有關的時候（俘獲軌道電子，內轉換現象），則完全不同了。現在可以舉出兩個例子。已知核 Be^7 有俘獲軌道電子的現象。實驗指出，它的蛻變常數與鈹的化學狀態有關^[2]，金屬鈹的蛻變常數比氟化鈹以及氧化鈹的要大，相對改變為千分之幾。處於同質異能狀態的鐳的核 Tc^{99} 放出 γ -線，發生內轉換。金屬鐳與鹽 KTcO_4 的鐳的蛻變常數不同^[188]，蛻變常數相對改變約 0.3%，金屬鐳的較小。

現在，探索同位素放射性的方法，可以觀察到半衰期從 10^{-9} 秒（鈷 C' 的 α -蛻變）到 10^{16} 年（鈾的天然分裂）這樣大範圍內的核轉變。但是不能說不可能存在壽命更短或更長的同位素，它們由於儀器的不完善而沒有被觀察到。實際上，在一開始時，放射性的特性僅僅為重元素所具有，而以後在鉀、銣、釷、鐳、錒、鐳及錒上也被發現了。隨着研究方法的改善，已知的天然放射性同位素的數目在不斷增加。

我們先約定，以後凡是講到“穩定”同位素，都是指這一觀念的相對特徵。

研究同位素是近代物理一個迫切的任務。如果同位素的主要

化學性質以及其光譜和倫琴譜性質已經知道，那麼放射性質以及一般核性質（核反應截面，反應能量等）在相當大程度上還需要研究。原子核物理必須知道每一同位素的性質。作為指示劑，同位素在各種不同的知識領域內得到了廣泛的應用：化學，生物學，藥學，冶金學，農業等。“標記”原子（穩定的和放射性的）可以研究以前所不能研究的細小的與複雜的過程的機構（自擴散，接觸作用，物質交換，合金形成的動力學等）。就這些主要問題已足夠估計研究與應用同位素的重要性了。

同位素質量是其最重要特徵之一，它可以決定同位素本身在核反應中的穩定性限度。用質量來鑑定同位素這一點使我們能研究同位素在我們周圍世界中的分佈的問題。

第二章 同位素的質量及其測定

§1 原子核的結構

根據近代的概念，原子核由質子與中子所組成。這些粒子通常認為是同一種基本粒子即核子的特殊的態。核中質子數目等於這個原子在週期系中的序數 Z 。自由中子是半衰期為 12.8 分的放射性粒子^[3]。核中核子總數 A 是核的質量的量度。 A 叫質量數，是接近核質量的整數。核子之間除了庫倫力以外還作用着特殊的核力，這種核力的性質我們現在還不很知道。這種力是吸力，作用在數量級為 10^{-13} 厘米的距離內，隨着距離增加很快地減小。

核的大小可以用有效半徑 $R = 1.5 \times 10^{-13} \sqrt[3]{A}$ 厘米來估計，有效半徑 R 由帶電粒子的散射實驗所測定。所有的核幾乎具有同一密度，約為 10^{14} 克/厘米³。

§2 同位素的質量

同位素質量 M 是原子核質量 m_i 與 Z 個電子的質量 m 之和。嚴格地說，必須考慮到原子電子的結合能，但在大多數核反應中由於電子結合能比起核子結合能來要小得多，可以寫成

$$M = m_i + Zm,$$

即忽略了電子的結合能。

在構成核反應的平衡時，通常利用中性原子的質量，因在反應前後電子的數目是一樣的。因此就利用同位素質量代替核的質量。導致正電子輻射的核反應則是例外。原子核的質量永遠小於組成該核的粒子的質量之和。在粒子結成一總的體系時，質量的

減少與放出的能量成正比。同位素質量 M 與質量數 A 之差 Δ ，叫做質量虧損：

$$\Delta = M - A.$$

在原子核物理學中採用的質量的物理學標度，以氧的主要同位素 O^{16} 質量的 $1/16$ 作為質量單位。因為同位素質量測定是拿該同位素與標準同位素去比較，因此用物理標度就比較方便。在很多情況下就拿 O^{16} 去直接比較。這樣，按照定義， $M_{O^{16}} = 16.00000$ 。

在這質量單位中：

氫原子的質量 $M_{H^1} = 1.00813$ ；

碳原子的質量 $M_{C^{12}} = 12.00385$ ；

氫的質量虧損 $\Delta_{H^1} = 1.00813 - 1 = 0.00813$ 。

物理學標度的質量單位可以換成克來表示：

$$M_{O^{16}} = \frac{16.00000}{6.023 \times 10^{23}} = 2.26 \times 10^{-23} \text{ 克}.$$

因此 1 質量單位為 $1 \text{ MU} = \frac{1}{16} \times 2.26 \times 10^{-23} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ 克}$ 。

在原子質量單位與能量單位之間有下列關係：

$$\Delta E = Mc^2,$$

其中 c 是光速。所以

$$1 \text{ MU} \cdot c^2 = 1.66 \times 10^{-24} \times 8.99 \times 10^{20} = 1.49 \times 10^{-3} \text{ 爾格}.$$

1 MU 相當於 1.49×10^{-3} 爾格，或 1 MU 相當於 931 兆電子伏特 (MeV)。

$$1 \text{ MeV 相當於 } 1.074 \times 10^{-3} \text{ MU}.$$

最後，在這單位系統中，電子靜止質量等於 $m = 0.00055 \text{ MU}$ 。

除了原子量的物理學標度以外，還有化學標度，它以氧同位素天然混合物質量的 $1/16$ 作為單位，天然氧有下列同位素組成：