

无机质谱法

INORGANIC
MASS
SPECTROMETRY

●〔比利时〕F. Adams, R. Gijbels
and R. Van Grieken 主编

● 祝大昌 译

复旦大学出版社

无机质谱法

F. Adams

【比】 R. Gijbels 编著

R. Van Grieken

祝大昌 译

复旦大学出版社

(沪)新登字202号

Inorganic Mass Spectrometry

Copyright© 1988 by John Wiley & Sons, Inc.

All right reserved

Acknowledgement

The translator and the publisher of the chinese edition should express their thanks to the authors and John Wiley & sons, Inc., for the permission of using copyright.

Authorized translation from English language edition published by John Wiley & Sons, Inc.

无机质谱法

F. Adams

〔比〕 R. Gijbels 编著

R. Van Grieken

祝大昌 译

复旦大学出版社出版

(上海国权路579号)

新华书店上海发行所发行

复旦大学印刷厂印刷

开本850×1168 1/32 印张12.5 字数370,000

1993年3月第1版 1993年3月第1次印刷

印数1—1100

ISBN 7-309-00891-X/O·109

定价: 12.7 元

内 容 提 要

本书简明生动地阐述了无机质谱法的发展历史和背景,详细地介绍了火花源、辉光放电、二次离子、激光探针、电感耦合等离子体 and 同位素稀释等 6 种质谱方法的工作原理、仪器结构、适用范围和特点以及每种方法在物理学、化学、冶金学、地质学、材料科学、生命科学和环境科学领域中的实际应用;总结和展望了无机质谱法的现状和发展前景。本书的每一章都由著名专家撰写,引用文献一千余篇,曾被美国《分析化学》杂志誉为“权威性著作”。对于希望全面了解无机质谱法的初学者、分析化学专业大学生和研究生以及广大分析工作者,本书是一本优秀的入门教材;对表面分析、微区分析和深度剖析感兴趣的读者可以从中获得有益的启发;对于专门从事元素痕量分析和质谱分析的工作者,本书具有重要参考价值。

译 者 的 话

现代科学技术的发展对分析化学发起了巨大的挑战。现在，人们不但希望知道存在于材料中的全部元素以及它们的相对含量，还常常希望知道这些元素的空间分布。因此，微区分析、表面-界面分析、深度剖析和元素成像成了重要的分析任务。为了满足这种需要，有一种分析技术是很重要甚至不可缺少的，那就是元素的质谱分析。

元素质谱分析的历史可以追溯到本世纪初 J. J. Thomson 爵士的工作。50 年代后期，火花源质谱法在超痕量分析领域里，几乎与原子光谱法和中子活化法占有同样重要的地位。但进入 70 年代后，火花源质谱法的缺点逐渐明显暴露，而新的质谱分析技术还在酝酿和发展过程中，跟不上科技发展的步伐；相反 电感耦合等离子体发射光谱法等分析技术却有巨大发展，终于使元素的质谱分析陷入低潮。

到了 80 年代，激光探针质谱法、电感耦合等离子体质谱法、辉光放电质谱法等新方法逐渐成熟，并相继有商品仪器问世。经过改进的离子探针仪器不仅质量分辨率和空间分辨率大为改善，而且具有很强的数字图像处理功能。与此同时，对火花放电、激光与固体相互作用以及溅射等过程中离子产生的机制也有了比较深入的研究；在同位素稀释法中运用了许多新的技术。这些新、老方法的发展，大大扩展了元素质谱分析的应用范围，涌现出不少新的研究成果需要进行系统归纳、总结和介绍。本书正是在这种背景下出版的。出版后不久即在包括《美国化学会会志》等 10 种国际重要科学刊物上出现书评，受到了广泛的好评。

本书第一章简明生动地阐述了无机质谱法的历史发展和背景。在随后各章中详细地介绍了火花源、辉光放电、二次离子、激光探针、电感耦合等离子体以及同位素稀释等 6 种重要无机质谱技术的工作原

理、仪器结构、适用范围和特点，以及每种技术在物理学、化学、冶金学、地质学以及材料科学、生命科学和环境科学中的实际应用。最后一章总结和展望了无机质谱法的现状和发展前景。本书的每一章都由著名专家撰写，引用文献 1000 余篇，曾被美国《分析化学》杂志誉为“经典的权威性”著作。对于希望全面了解元素质谱分析的初学者、分析专业大学生和研究生以及广大分析工作者，本书是一本极好的入门教材；对微区分析、表面分析和深度剖析感兴趣的读者可以从中获得不少有益的启发；对于专门从事元素痕量分析和质谱分析的工作者，本书具有重要参考价值。

译者衷心感谢本书英文版的三位编者：比利时安特卫普大学 (UIA) 校长 F. Adams 教授以及 R. Gijbels 教授和 R. Van Grieken 教授。他们为译者提供了来 UIA 微量及痕量分析中心进行访问研究的机会，并在翻译过程中为译者解答了许多疑难问题。

译者十分感谢比利时国家科学基金会为译者提供了进行翻译和研究的基金；感谢 UIA 与发展中国家合作委员会为本书中文版的出版提供的财政资助；感谢 John Wiley 公司慷慨地授权由复旦大学出版社出版本书的中文版。

在翻译过程中，UIA 化学系的贺飞博士、S. Eeckhaoudt 女士和 W. Van Roy 先生与译者进行过不少有益的讨论，在此一并致谢。

最后，译者衷心感谢复旦大学出版社的大力支持；衷心感谢宋鸿铨副教授以及我的妻子为本书出版所作的种种努力，没有他们的辛勤劳动、关心、支持和具体帮助，本书是不可能出版的。

本书的部分章节是在访问期间译成的，由于缺少中文资料 and 工具，对部分技术还缺少实践经验，错误缺点在所难免，敬请读者批评指正。

译 者

1992 年 6 月于安特卫普

英文版序

最近,在无机质谱法的最前沿,又出现了令人十分激动的情景。本书正是在这一时刻出版的。确实,在无机质谱领域里,无论在高功率离子源的多样化、仪器的商品化、还是在应用方面,最近都取得了惊人的发展。可以预料,这些显著的新发展将会进一步提高质谱法相对于其它分析方法——用于无机鉴定、多元素痕量分析、微区的表面分析的方法——的地位。

科学文献和众多的会议证明质谱法主要被广泛应用于有机分析领域。然而,情况并非始终如此。事实上,质谱法是 J. J. Thomson 于 1910 年左右致力于开拓“正电”射线的发展途径时诞生的。Thomson 使正电射线通过磁场和电场的组合在荧光屏或照相板上产生条纹。他并非有意发明质谱法,但很快认识到这一实验对于分析工作的含义。他写道:“化学中有许多问题可用这种方法去解决,远比用其他方法容易”。Aston 利用质谱计测量了大部分元素的同位素组成; Dempster 于 1933 年最终完成了这项工作。只是到了本世纪 40 年代,质谱法才开始应用于工业分析,并且发现在石油工业中用来分析烃类混合物特别有效。然而,列入 1938—1950 年质谱法早期文献目录的 700 篇论文中,包括从仪器设计到操作特性和应用,只有 72 篇是关于有机分析的。有机质谱法的兴起开始于 50 年代,主要与有机化合物的定性分析有关。那时候已经证实:准确的质谱测量可以确定与特定质量峰相对应的分子式,加上有关裂解模式的知识可以使复杂的分子结构得到认证。四极质谱计与气相色谱仪的联用开创了质谱法在工业生化和医学实验室中的广泛应用。串联质谱计和傅里叶变换仪器则构成了有机质谱法中更加现代化的新发展。

我们可以列出一些理由,说明为何在过去的 30 年中,质谱法对于

无机分析的应用不如在有机领域中应用得那么频繁。其中最重要的理由也许是下面几点。(a)与有机化合物常有较高的挥发性不同,要使固态的无机样品蒸发、电离进入质谱计的真空系统实非容易。必须有一个功率很大的离子源,也许还要进行一些样品的预处理。(b)即使已将物质成功地引入质谱计的高真空环境中,许多复杂的无机离子仍难解离成组成原子。有时多重电离也会使质谱的解析复杂化。(c)多元素分析常需在超痕量水平上进行,既然质谱法在本质上属于多元素技术,因而期望它具有极高的灵敏度。

无机质谱法的近期发展——电感耦合等离子体质谱法、辉光放电质谱法以及火花源质谱法的新发展——都包含了对这些缺陷的克服,至少是部分的克服。其它新颖的发展则包括用激光微探针质量分析器和二次离子质谱法的现代仪器顺利地进行微观分析。火花源质谱法、辉光放电质谱法、电感耦合等离子体质谱法、同位素稀释质谱法以及利用激光微探针质量分析和二次离子质谱法的各种形式进行微区和表面分析的原理、仪器特点、分析特性以及新的应用领域,构成了本书的核心。

本书第一章回顾了无机固体质谱法的历史背景。第二章介绍1934年开始采用的火花源质谱法。该章阐述了该方法的原理和仪器,但重点放在介绍真空火花放电物理学以及形成质谱的几个主要阶段中能量的释放与分配上。关于火花源质谱法的应用,除了传统的多元素总体分析外,对它的半微观、局部和深度分析能力也作了概括性介绍。第三章讨论采用辉光放电离子源的无机质谱新途径。这是一种目前已有商品设备供应的技术。几十年来,人们早已知道原则上可以利用二次离子质谱法作为一种灵敏的表面分析技术。讨论这种方法的新的商品仪器的发展、方法、固有的灵敏度和定量分析特性、空间分析和成像能力,构成了本书的第四章。

在所有的质谱技术中,用激光作离子源的那一类肯定是最年轻的。举例来说,在商品仪器“激光微探针质量分析器”中,聚焦的脉冲激光与飞行时间质谱计相结合,被用来进行空间分辨率为微米量级的痕量分析。第五章的大部分就是讨论这种技术。对仪器和分析特性作了概括

性介绍。讨论的内容还包括激光与固体相互作用的基础以及该技术在生物学、医学和环境研究中的应用。电感耦合等离子体质谱法是另一种非常振奋人心的无机质谱新发展。在第六章中,着重介绍了这种技术所采用的离子源、离子引出和质量分析系统,与此同时,对该技术的各种应用也作了比较详细的介绍。第七章讨论同位素稀释质谱法,这也许是迄今最准确的无机痕量分析方法。本章对该方法的原理以及电离、分析和检测的方法这两个方面都作了叙述,着重介绍了同位素稀释质谱法在金属、非金属和气体分析方面的应用。最后,第八章讨论了无机质谱法的持续发展和未来的前景。

本书被特意安排成许多作者共同努力的结果。我们相信,由积极从事某种特定技术的科学家来介绍他们特别胜任的领域,每人阐述自己的观点、进行综合性介绍,其优点肯定能胜过由单一作者撰写全书而具有的统一性。本书的两章是由编者及其合作者写的,其余各章得到了卓越的、有声望的专家的合作。编者对 F. J. Bruynseels, I. Cornides, A. L. Gray, W. W. Harrison, K. G. Heumann, A. Lodding, G. Ramendik, A. H. Verbueken 和 J. Verlinden 为本书付出的辛勤劳动表示衷心感谢。

编者和作者希望,无机质谱分析的初学者会发现本书对他们具有指导性因而感到有用,而我们的同事也能从这本严谨紧凑的著作所包含的大量信息中得到帮助。

F. Adams

B. Gijbels

B. Van Grieken

比利时 安特卫普

1987 年 3 月

目 录

第一章	无机固体的质谱分析——历史背景.....	1
	I. Cornides	
第二章	火花源质谱法.....	17
	G. Ramendik, J. Verlinden 和 R. Gijbels	
第三章	辉光放电质谱法.....	86
	W. W. Harrison	
第四章	二次离子质谱法.....	126
	Alexander Lodding	
第五章	激光微探针质谱法.....	173
	A. H. Verbueken, F. J. Bruynseels, R. Van Grieken 和 F. Adams	
第六章	电感耦合等离子体源质谱法.....	258
	A. L. Gray	
第七章	同位素稀释质谱法.....	301
	Klaus G. Heumann	
第八章	最新动态和发展前景.....	374
	R. Gijbels 和 F. Adams	

第一章

无机固体的质谱分析——历史背景

I. CORNIDES

Budapest, Hungary

看着质谱法不仅在纯科学的几乎所有领域里而且在应用科学例如技术、农业和医学领域里都有极其广泛的应用,人们对 J. J. Thomson 竟能如此恰当地勾划出他用来研究“正电”射线本质的那种方法的潜力,不禁感到由衷的钦佩。事实上,经过了 70 多年后,质谱工作者们的活动仍然落在 Thomson 所建议的工作范围内,即用这种“正电射线”的分析方法来(a)检测同位素并测量其丰度;(b)进行化学分析;(c)从事化学物理研究。

人们普遍认为 Thomson 是打开现代物理学关于原子的大门的人之一,因为他使当时科学上最重要的问题之一——同位素存在问题——有了获得正确的实验回答的可能性。然而,尽管他是一位物理学家,但他似乎对开拓该方法化学应用的途径更感兴趣,而将更能使他立即受益的同位素研究问题留给了他的学生(Aston 因获得了大多数元素的同位素质谱而成为诺贝尔奖金获得者)。

在他的名著《正电射线及其对化学分析的应用》^[82]的前言中, Thomson 写道:

撰写本书的主要理由之一是希望它能吸引其他人,尤其是化学家,也来尝试这种分析方法。我敢肯定,化学中有许多问题可用这种方法去解决,远比用其它方法容易。这种方法极度灵敏,甚至胜过光谱分析;它只需极少量物质,而且不要求特

别提纯;假如能得到可以产生高真空的设备,这种技术是并不困难的。

这段话是1913年写的,但即使现在,从未读过Thomson的这部著作的分析化学家也时常引用同一论述。

当然,在质谱法于20世纪40年代初期被公认为一种分析化学方法前,需要花费一些时间实现必要的技术发展(不仅在真空技术方面)。Hoover和Washburn^[53]于1940年发表了这方面的第一本著作:烃类的质谱分析。有趣的是,仅仅在大约5年前,当完成了最后一批元素(Pd、Pt、Au和Ir)的同位素分析后,Aston说道:质谱法已经完成了它的使命,作为一个研究领域,它将衰落下去。正如我们所知,这一短命的预言是完全错误的。在过去的40年中,质谱法化学应用的成果绝妙地证明了Thomson的远见是多么明智,他的预测已经付诸实现。

可喜的是,在致力于“同位素质谱法”的20年中,为了满足这一领域里日益增长的需要,有关的技术背景已经有了极大的改善。低丰度同位素的检测要求有很高的灵敏度和很低的检测限。同时,为了可靠地计算化学“原子量”,必须以很高的精密度与准确度实现同位素丰度测量。设计和建造质谱设备的先驱们还认识到生产商品质谱计的可能性,而商品仪器乃是将质谱法当作一种分析化学方法来使用的必要前提。现在,让我们简单地小结一下这一发展过程的主要阶段。

聚焦本领好得多的某些质量分析器被设计成功了:一方面有Aston最早的速度聚焦分析器^[1]以及由Costa^[19]和Aston^[3, 4]建造的改进型;另一方面则有Dempster^[20]和Swann^[79]设计的180°磁偏转方向聚焦型质量分析器。适当的聚焦提高了质谱法的灵敏度,同时也改善了高质量范围内的同位素分离。终于,分辨率被提高到了足以分开由两种几乎相同质量数的离子所产生的双线。可以想象,这对准确质量值的测量是何等重要!改进的程度可从那段时间里开发的仪器的分辨本领来判断:

Thomson 的抛物线仪器	15
Dempster 的磁质谱计	100
Aston 的第1台质谱仪	130

此表暗示,就分辨本领而言,磁偏转方向聚焦逊于速度聚焦。但必须记住,在速度聚焦仪器中,离子束在方向上的分散是依靠一组狭缝准直系统仔细地抑制了的。当 Bainbridge^[6] 将一滤速装置加到 Swann 的磁分析器上抑制了速度分散后,他在此磁偏转仪器上获得了 500 的分辨本领。

再说,许多专家(例如 Barber, Stephens, Henneburg, Herzog, Mattauch 等许多人,包括质谱工作者)在理论离子光学方面获得的成果,早在 30 年代初期已表明磁式仪器有进一步发展的潜力。

例如,已经发现,在一定限度内可在同一仪器中同时实现方向聚焦和速度聚焦,从而可使离子的损失减少,换句话说,可使因抑制了方向或速度(能量)分散而引起的灵敏度损失减小。第一台这样的双聚焦质谱计是 1935 年由 Dempster^[22] 建造成功的;另一台是由 Bainbridge 和 Jordan^[7] 于 1936 年建成的。几乎在同一时期, Mattauch^[60] 建成了一台以 Herzog^[48] 以及 Mattauch 与 Herzog^[61] 所发展的特殊离子光学系统为基础的仪器。这台仪器的离子光学系统十分独特,它能同时为全部质量提供双聚焦,而且整个质谱可以同时记录在一个平面检测器例如照相干板上。由于具有这样的特性,该仪器在无机固体分析领域里迄今仍然极其重要。

双聚焦质谱计是十分庞大和贵重的仪器,因此,磁式质谱计的另一条发展道路对于质谱法可供分析化学家使用是特别重要的。聚焦程度给定时,磁分析器的分辨率依赖于在磁场中偏转的离子的运动半径。大的半径可使分辨本领按正比例增大。但在按 Dempster 的方式建造的分析器中,离子的运动轨迹是一半圆(180° 偏转),因此,大的半径将要求磁场增大到不切实际的程度。为此, Nier^[40] 于 1940 年建成具有“扇形”磁场(离子偏转 60°) 的质谱计(其聚焦性质在几年前已被认识到)一事极为重要。正如 Nier 所记得的^[69]:

人们发现,采用了 60° 楔形磁铁的质谱计,与早期的 180° 仪器相比实质上具有同样好的聚焦性能,但重量与能耗的减

小十分明显, 这种质谱计成了需要从事气体或同位素分析的领域里的许多研究者都能使用的工具。

虽然 Nier 作为一名物理学家主要对同位素研究感兴趣, (事实上, 他既是完成了自然界中稳定同位素表的人之一, 又是在地球和行星科学中开拓同位素研究的先驱。)但他知道质谱法对化学分析的重要性, 尤其是用来对炼油厂中复杂的烃类化合物进行快速、可靠的分析。

建造商品化质谱计的财政资助确实是由石油工业提供的。第一批分析仪器属于 180° 偏转型, 例如 Consolidated Engineering Corporation 公司的 21-101 型仪器。第一台这种仪器于 1942 年安置在大西洋炼油公司。这是分析质谱法大规模应用的起点。但扇形仪器很快就占了压倒优势。它又得归功于 Nier^[68] 在后来几年中所完成的一系列物理和技术(包括真空技术和电子学)改进。离子光学的改进, 加上使用了具有非常均一的离子能量的 Nier 型电子轰击离子源, 使分辨率有了十分明显的提高, 达到了几千。

质量分析器的进一步发展主要是由化学方面的需求驾驭的。从 50 年代开始发展的所谓非磁式的或动态的质谱计, 被预料为相当小巧、价廉、而且具有高的分析性能的仪器。磁场(即磁铁和电源)的取消, 不仅可以明显降低重量和体积, 还能使扫谱速度显著加快, 换句话说, 可使响应时间变得很短。

众所周知, 由 Paul 与其合作者^[70, 71]所开创和发展的四极质谱计, 已经成为现代质谱法中非常重要的仪器。在四极“滤质器”中, 离子束从轴向进入四根平行棒之间, 在相邻一对棒的直流电压所构成的四极电场中, 离子将受到叠加的射频电场的驱使而在垂直于轴的方向上发生振动。振幅与质量有关, 只有某种规定质荷比的离子不会离开束, 并沿轴穿出。改变直流与射频两种电压的组合, 可使另一种质量, 即另一种离子, 通过“滤质器”; 换句话说, 可以进行质谱扫描。

四极质谱法(QMS)已有辉煌的业绩。与气相色谱仪进样联用, GC-QMS 已经成为有机化学中(包括生化、药物研究, 工业, 环境调查和许多其它应用)最强有力的分析工具。三重四极杆系统则是气相离子化学中的重要工具。在最新发展的无机固体分析仪器例如辉光放电质谱计

和电感耦合等离子体(ICP)质谱计(见第三和第六章)中,所用的质量分析器通常也是四极杆。

同样被应用于固体分析的另一种动态质谱计利用飞行时间原理按照质量使离子分离。这是一种最简单、最直接的分离方法。经受同一电脉冲作用的离子所获得的速度与其质量^{*}成反比,因此,它们应该在不同的时刻穿过同一距离的无场区到达检测器。显然,这一原理只能靠离子脉冲来实现;这些离子在飞向检测器的过程中按照质量分离成较小的群体,并按抵达的时间顺序被检测。第一批飞行时间(TOF)仪器是在40年代后期(由Cameron和Eggert^[11])建成的,随着脉冲技术的电子学方法的改善,分辨本领已从低于100上升到了大约1000。已经完全满足无机分析的要求。飞行时间分析器常用激光离子源工作,这两种部件的脉冲特性恰能有利地互相配合。

与分析器不同,离子源是任何一台质谱计最重要的部分。离子源的发展紧跟着分析器的发展。

所需解决的第一个主要问题是固态样品原子的电离。Thomson分析了由气体放电所产生的正电射线的离子。但这种离子源只能用来电离气体和蒸气压相当高的物质,从这样的物质中将有足够数量的原子或分子进入放电区,被高速粒子电离,产生可被检测的离子流。正因为如此,当Aston开始从事其检测全部已知元素的所有存在的同位素并测量它们的质量与丰度的研究项目时,对于大多数元素,他必须设计出适当的离子源,因为这些元素只能以低挥发性固体——难熔金属、金属氧化物等形式获得^[4,6]。

最初应用于固体的离子源,其设计不可能脱离气体放电型。既然仍用气体放电来电离样品的原子或分子,这些离子源事实上只是Thomson离子源的改进。采用复合阳极法时,甚至固态物质蒸发进入放电区也是依靠放电本身来实现的。与石墨粉混匀的粉末样品被压制在圆筒状阳极底部开凿的小孔中,然后依靠阴极射线的轰击加热。这种类型的离子源于1921年由G. P. Thomson最早用于同位素分析^[80]。

* 应与质量的平方根成反比。——译者注

在热阳极方法中,将预先溶解的样品沉积在一条钨箔上,依靠流经钨箔的电流使物质蒸发进入放电区中。Aston^[2]利用这种离子源进行了碱金属的同位素分析,但较早以前,当 Dempster^[20]建成了他的磁质谱计后,曾用过类似的热阳极方法。早在1922年, Dempster 就已尝试过几种改进型式,包括直接使用热蒸发的离子和依靠电子碰撞(电子轰击)使蒸气电离。

进一步向前追溯固体离子源的历史,我们发现这两种产生“阳极射线”的方法早在1906—1908年就被 Gehrcke 和 Re Reichenheim^[86]发现了,但那时候进行质量分析的手段还不存在。

尽管存在着某些困难和限制,但在大约15年中,上面所述的几种离子源已使周期表内除4种贵金属以外所有元素的同位素分析成为可能。然而,此任务在紧接着的很短时间里被 Dempster 完成了。在他的真空火花离子源中, Dempster 能使这4种元素蒸发和电离。真空火花离子源后来在固体的质谱分析中变得非常重要,甚至可以用它来对付最难熔的物质^[28]。随着铂、钨、金的同位素分析以及最后 $^{193}\text{Ir}/^{191}\text{Ir}$ 同位素比测定^[24]的完成,质谱法的第一项伟大事业也就完成了,这一事业对于物理和化学都是头等重要的。

尽管某些十分稀有的同位素是在1935年以后发现的,而且自那以后,同位素丰度数据仍不断地经历着修正,但在30年代后期,质谱法的一个新时期开始了,这就是质谱化学分析的发展。

在前文中已经看到,为了使质谱法成为可被接受的分析化学方法所必需的商品质谱计,是在40年代初开始出现的。而真正的突破则是随着 Nier 的著名仪器^[68]一起来临的。这种仪器既是同位素时期的尖端产品,又是新时期所有现代商品仪器(其中当然包括分析质谱计)的理想模型。

Nier 型仪器连同它的高性能气体离子源,很快就在气体分析(包括碳氢化合物和其它许多具有足够挥发性的有机化合物的分析)领域里应用得十分成功。

第二次世界大战后,固态物理学取得了十分重要的成果,并且很快就在工业上得到了响应,这种情况促使人们致力于寻找新的方法,以便

对经过提纯的无机固体材料进行分析。半导体物理学和工艺学要求在 ppm 和亚 ppm 浓度水平上对周期系内的全部元素进行监测, 这一分析问题对于传统分析化学是很困难的, 其难度就像要求在过程控制的短时间内对复杂的烃类化合物实施全分析一样。于是再次尝试了质谱法, 并再一次取得了成功。

主要问题在于: 应使所有元素的原子都能以非选择性的方式实现蒸发和电离, 这样, 离子束才能恰当地代表固体样品的组成。

从小的加热坩埚中简单地进行热蒸发然后使蒸气电离的方法不能满足这项要求, 因为蒸发过程具有固有的选择性。采用完全蒸发的措施虽能使本方法对于单种元素实施定量(参阅: 例如 Hickam^[45]), 但这种方式决不令人满意。

利用真空火花在一很小的体积内积聚起很高的能量, 可使在此小体积内的物质完全蒸发, 从而获得具有合理代表性的离子束。Dempster^[25] 在他于第二次世界大战期间所取得的成果的基础上指出, 由施加在样品电极上的高频高压所实现的真空火花放电(已被证实在同位素分析工作中是必不可少的), 也该被当作一种通用性的分析离子源来进行尝试。

建造采用火花离子源的仪器, 在经历了两次较早的尝试(Shaw 和 Rall^[77] 以及 Gorman 等^[87])后, 终于由 Hannay^[40] 建成了第一台具备 Mattauch-Herzog 分析器的现代化火花源质谱计。Hannay 和 Ahearn^[41] 还演示了该仪器的分析性能, 包括低于 0.1 ppm 杂质的分析。事实证明, Mattauch-Herzog 型离子光学系统有很大的实用优点: 可以在照相干板上同时记录所有成分。因此, 没有一家制造厂曾经选用过其它种类的分析器。第一台商品仪器 (Metropolitan-Vickers MS-7) 早在 1958 年已经问世, 目前最好的(也是唯一的)火花源质谱计是日本 JEOL 公司生产的 JMS-O1BM 型。

自从第一台商品仪器问世以来, 火花源质谱法(SSMS)已经成为一种颇受欢迎的通用性无机固体分析方法。它在整个周期表范围内均匀的高灵敏度(即能在亚 ppm 级的低浓度水平上检测全部元素), 加上只需要相当简单的样品准备步骤, 已使它在概观(全景)分析、材料纯度控