



痕量分析

TRACE ANALYSIS

- 火花源质谱及其在无机痕量分析中应用近况
- 萃淋树脂富集，电热原子吸收光谱法测定水中超痕量镉
- 对马尿酸偶氮氯磷光度法测定岩石中 ppm 级的钨

武汉大学出版社

1985.3.4. (合辑)

痕 量 分 析

第三、四辑（合辑）

顾问 梁树权

主编 曾云鹗

江苏工业学院图书馆
藏书章

武汉大学出版社

1986·武汉

第一届全国微量技术及 痕量分析学术讨论会征文通知

中国化学会定于1986年9月中旬在武汉召开第一届全国微量技术及痕量分析学术讨论会，征文要求如下：

一、征文内容：分析化学中微量化学技术的研究（包括无机分析及有机分析等），痕量分析的研究（包括痕量物质的富集分离及测定中有关新试剂、新仪器、新方法、新技术及基础理论等）。

二、征文要求：

1. 应征论文应突出本工作的创造性部分，文字力求精练、准确；
2. 论文需寄全文（不超过6000字）和详细摘要（约1500字）各一份，论文须经作者所在单位推荐；
3. 凡已在国内外刊物上发表或曾在全国性学术会议上报告过的论文概不接受；
4. 应征论文须于1986年7月15日前寄武汉大学化学系分析化学研究室王明芝收，信封上请注明“全国微量技术及痕量分析学术讨论会论文”。寄交日期以邮戳为准。作者姓名、单位、通讯地址须书写清晰。若论文系多人合作，请注明通讯联系人。

痕 量 分 析（第三、四辑合辑）

曾云鹄 主编

*

武汉大学出版社出版

（武昌 珞珈山）

新华书店湖北发行所发行 武汉大学印刷厂印刷

*

787×1092毫米 1/16 11.875印张 270千字

1986年5月第一版 1986年5月第一次印刷

印数：1--3000

统一书号：13279·25 定价：2.40 元

目 录

综 述

火花源质谱及其在无机痕量分析中应用近况	王子树 (1)
环境痕量分析的进展	庞叔薇 周天泽 (21)
活性炭作为痕量载体在多元素富集中的应用——效率及问题	E. Jackwerth 杨小根 (29)

研 究 报 告

萃淋树脂富集电热原子吸收光谱法测定水中超痕量镉	梁树权 陈德朴 钟攸兰 (36)
矿石中痕量金的流动注射化学发光分析法	吕九如 张新荣 (43)
微分分光光度法同时测定痕量铜和钴——以四(4-三甲胺苯基)卟啉作显色剂	魏 玲 张传铤 程介克 (49)
催化动力学光度法测定水中痕量银银(i)~ α , α' -联吡啶~过硫酸钾 ~还原型酚酞体系	蒋治良 梁爱惠 戴国忠 (56)
琥珀酸脱氢酶中黄素的原位荧光测定	胡昌媛 王其武 (61)

研 究 简 报

一种用于 ICP-AES 的简易连续进样氢化物发生装置	孔令仙 吴廷照 (64)
预电解富集——石墨炉原子吸收法测定天然水中痕量镉	徐伯兴 徐通敏 沈铭能 方禹之 (66)
应用 ICP-光电直读扫描单色仪分析地球化学及岩石样中痕量稀土及钨	刘继华 黎孟波 熊汲溟 李茂清 (68)
热化学反应在矿物原料发射光谱分析上的应用	陈寿根 (71)
ICP 光谱法对肝癌组织中 15 个元素的测定与研究	郝兴仁 马小玲 (73)
氢化物原子吸收光谱法测定地球化学样品中的微量锡	张佩瑜 印仁保 (75)
巯基棉色谱分离富集-ICP 光谱测定化探样中痕量银	马自诚 郑厚德 (77)
ICP-AES 测定基性、超基性岩中的稀土元素	张立行 张成恕 (78)
电热石墨炉原子吸收法测定贵金属(二)	陈友祯 (80)
钨丝电解预浓缩——电热原子吸收测定地质样品中的微量银	苏庆平 熊绍继 侯贤平 王军玉 段冷言 (82)
ICP-AES 同时测定粉煤灰中十四种元素	李尉卿 曾隆强 田水松 (84)
石墨炉原子吸收法测定花粉中痕量锰、铜、镍	胡昌媛 陈良璧 曾 曙 郑朝华 (86)

ICP-AES 用超声波雾化进样装置的研制·····	符廷发 多凤琴 王银妹 (90)
杀虫剂淪—7802在稻米中残留量的高压液相色谱分析 ·····	黄天宝 白清逸 王立人 (92)
矿浆及浮选废水中浮选药剂含量的分析方法研究(Ⅰ)——ppb 级松油醇的 热导气相色谱·····	栗颖明 陈雪莉 (94)
反相——高效液相色谱法测定钴和铜·····	王顺荣 李洪海 邓 刚 (96)
痕量铝的气相色谱法测定·····	王顺荣 吴晓军 (97)
微分脉冲阳极溶出伏安法测定放射性药物氯化铊(²⁰¹ Tl)中的痕量铊 ·····	於新根 杨兰萍 (100)
示波极谱催化波测定痕量砷·····	段士斌 高立辉 (102)
大气中一氧化碳的气相色谱测定·····	段伟明 洪 军 许红勤 (105)
旋转玻璃炭电极阳极溶出法测定高纯锂高纯钙中痕量的铜·····	李金声 (107)
离子色谱法测水中七种阴离子·····	蒋曙新 夏豪刚 (110)
超高灵敏显色剂非水溶性 meso-四-(4-乙酰氧基苯)卟啉的合成及其与铜 显色反应的分光光度法研究·····	黄泽兴 何淑琼 王东进 陈天富 金昌铭 (112)
分光光度滴定法测定痕量银·····	章 平 顾志澄 (115)
邻氯苯基荧光酮-CTMAB-Mo 显色反应及合金中微量钼的测定 ·····	王振清 许光惠 沈含熙 (117)
新显色剂—4,5-二溴硝基苯基荧光酮光度法测有大量铌存在下的微量钼 ·····	吴 铮 胡昭圣 贾锡平 (119)
超高纯汞中痕量硅的真空浓缩——分光光度测定研究·····	丁官忠 (121)
离子色谱法快速测定痕量无机阴离子和阳离子 ·····	刘开录 赵云麒 袁斯鸣 王秀凤 贺宝华 赵文兰 付 翀 (123)
应用负载碳粉分离富集痕量银·····	马重光 (126)
二甲苯胺蓝 I-金属极谱络合物研究Ⅱ—钪-二甲苯胺蓝 I 极谱络合物及其 在矿石分析中的应用·····	蔡晓华 杨汉东 李培标 赵藻藩 (128)
差分脉冲阳极溶出伏安法连续测定人发中的痕量锌、镉、铅、铜 ·····	胡昭华 李汉杰 党蕊叶 孙建华 (130)
钛的极谱催化波测定及其在纯物质分析中的应用·····	陈德朴 张 勤 (133)
不可逆过程线性扫描吸附伏安法灵敏度估计·····	金文睿 (136)
用新显色剂对马尿酸偶氮氯膦分光光度法测定土壤中稀土总量的研究 ·····	白继昌 高湘崧 马惠君 王旭文 胡可人 (139)
离子交换光度法研究 I, 利用砷(磷)锑钼钨杂多酸连续测定微量砷和磷 ·····	冯 胜 钟炽荣 (142)
碱性染料显色剂高灵敏显色反应的研究 I, 乙基罗丹明 B-镉-碘化物体系 ·····	许生杰 万丽颖 (144)
金胶光度法测定痕量砷的研究·····	沈 莹 梅圣远 田笠卿 (145)
焦磷酸铋(Ⅳ)的合成及其离子交换分离性能的研究·····	沈石年 陈同岳 戴 琳 (147)

非离子表面活性剂存在下以4, 4'-四乙基二胺二苯甲硫酮分光光度测定微量银	洪水皆 武丽文(150)
对马尿酸偶氮氯膦光度法测定岩石矿物中ppm 级的钒	杨丽华 杨仲平(151)
BRIJ-35-TMK 分光光度法测微量元素金——非离子表面活性剂在矿物测试上的应用	陈金海(153)
铀(VI)-5-Br-PADAP-氟离子——溴化十六烷基吡啶多元络合物	
TritonX-100 析相光度法研究及应用	周发连(154)
高灵敏显色体系的研究——钼——偶氮硝羧——聚乙二醇6000体系	
周执明 胡 杰 王益闻(156)	
铀和硫代米蚰酮的高灵敏显色反应	姚凤姬 许少军 慈云祥(158)
海水中痕量钒的测定	刘文远 兰元英 黄启文(159)
动力学光度法测定痕量汞	方国楨 唐宗培(161)
催化动力学光度法测定泉水中痕量锰	王尊本 郑朱梓 胡晓蕾(163)
Meso-四-(对——磺基苯基)卟啉光度法、导数光度法连续测定铁、锰	
李华民 童永富(164)	
用螯合离子交换树脂富集痕量汞(Ⅰ)	陆定安 胡美珍(165)

学 术 讨 论

对于痕量分析中杂质标准溶液配制方法的一点看法	余质坚(168)
------------------------	----------

痕 量 分 析 实 验 室

V. A. Fassel 教授及 Ames 实验室	江祖成(170)
Ewald, Jackwerth 教授及波鸿鲁尔大学化学系(微量及痕量分析研究室)	
杨小根(172)	

火花源质谱法及其在无机痕量分析中应用近况

王子树

(中国科学院长春应用化学研究所)

火花源质谱法灵敏度高,可以同时快速测定多种元素,在痕量分析中是一种重要的分析方法。1978年曾评述了火花源质谱分析方法的进展^[1]。随后对该法在稀土元素分析²、及我国质谱分析状况作过介绍^[3]。本文将对分析仪器及无机痕量分析中应用的新发展作简要评介。对环境分析中的应用也将综述^[4]。

一 近年来文献报导情况

据文献统计^[5]近十年来发表的文献数量无明显减少,有的年份甚至很多(见图1)。但这些文章多数发表在各应用科学杂志或会议论文集中。表1是收录于美国化学文摘中的一些分析方法摘要的历年统计⁷。1975年前后一些初期从事火花源质谱法研究工作的学者相

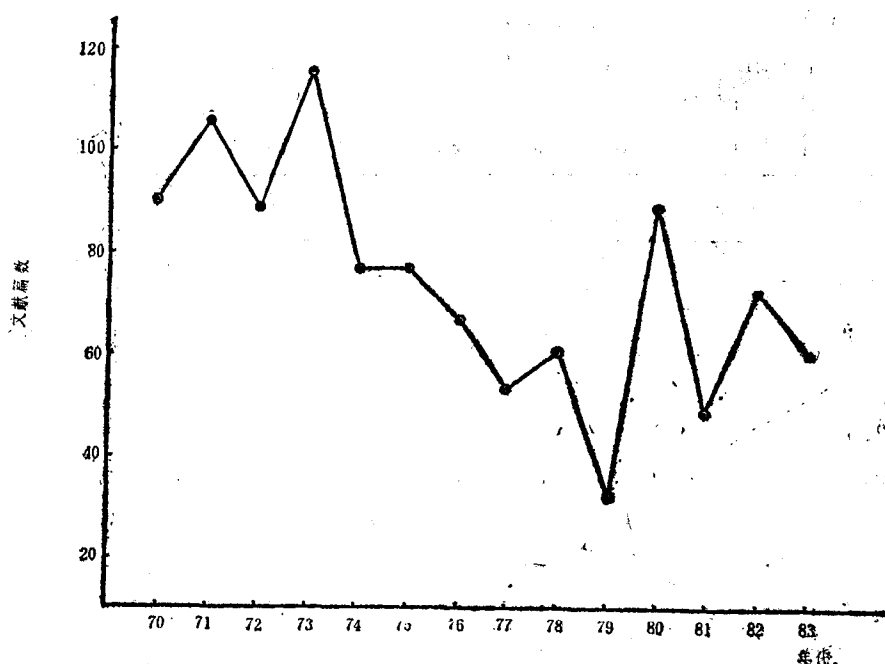


图1 火花源质谱法发表文献数

继转入离子探针或电子能谱等方面的研究工作。早在1946年丹姆斯特就提出火花离子源可用于固体中微量杂质分析。一些科学家对火花离子源与马讨赫——黑佐格双聚焦质谱分析器的结合及相关电子学又进行了卓越的工作。1955年英国生产了第一台商品火花源质谱仪。这十年间文献数量不多但却奠基了仪器的原型，至今虽然仪器结构已有改进，但仍未突破早年工作的模式。至1975年的20年间离子光学理论有了很大进步，在分析方法研究上做出了优异的开创性工作。近年来仪器进展不大，但做了大量应用研究工作，使火花源质谱法渗透到各科研领域和生产中，发挥了一定作用（见表2）。这些应用研究充分发挥了火花源质谱法高灵敏度、快速多元素痕量分析等优点，但遗憾的是针对火花源离子化过程不稳定、再现性较差、仪器昂贵复杂等缺点，尚无突破性的研究工作。虽然化学质谱和同位素稀释法不属应用对象，但近年来有较大发展，所以也列于表2中。它们对提高灵敏度或准确度有明显效果。

二 仪器

70年代末期全世界已有近150台火花源质谱仪在运转，生产厂家见表3。由于仪器昂贵、操作复杂、精度较差、销路不佳，一些厂家已根据订户要求生产。据说目前仅有日本JEOL生产火花源质谱仪。下面将从不同角度评述有关仪器的研究工作。

表1 美国化学文摘收录的无机和有机质谱文献^[7]

方 法	年 份						总计
	1977	1978	1979	1980	1981	1982	
火花源质谱法	15	30	35	36	42	11	189
离子探针	46	55	76	71	77	68	444
激光质谱	17	32	21	27	46	37	216
ICP—质谱	2	1	—	4	4	2	16
色谱—质谱	328	325	343	332	296	286	2121

表2 近几年火花源质谱文献分类统计^[13]

年代	质 谱 仪 器 (%)			应 用 (%)					
	离子源	分析器	检测器	地质	环境	金属与 纯物质	半导体 薄膜	化学质谱	同位素 稀释
1977	12.5	—	6.3	37.5	18.7	6.3	6.3	—	12.4
1978	10.7	—	10.7	10.7	14.3	25	14.3	—	14.3
1979	11.1	3.2	6.4	11.1	15.9	30.2	9.4	1.6	11.1
1980	9.8	8.3	19.7	16.4	9.8	13.1	4.9	4.9	13.1
1981	17.9	4.6	8.9	17.8	15.6	24	2.3	—	8.9
1982	9.2	6.3	15.9	6.9	9.1	29.6	11.4	4.6	6.8
1983	25	5	2.5	7.5	20	10	10	7.5	12.5

表3 世界各国商品火花源质谱仪生产厂家和产量^[6]

厂 家	型 号	产 量(台)
AEI 英国	MS 7 和 MS 702	130
CEC 美国	21—110 MS.	?
JEOL 日本	JMS—01B	10
SKB 苏联	M×3301	?
TSN 法国	212	8
Varian 西德	SMI—F	8
科学院仪器厂 中国	ZHP—2	9
新跃仪表厂 中国	ZHP—G—All	3

1. 真空放电离子化和离子源：火花源仍然是无机痕量质谱分析的实用商品离子源，它对周期表中大多数元素有相近的离化效率和相对灵敏度系数，使不用标准样品的半定量分析有可能进行。它有很高的绝对和相对灵敏度，可以分析很少量样品中多个痕量元素，对于多数固体样品不经化学分离即可进行定性及定量分析，大大避免了环境和试剂沾污。但火花离子源也有其固有缺点：离子的能量和方向分散范围宽、能量分布不恒定。因而必须采用复杂昂贵的马讨赫——黑佐格型质量分析器。另外除一价正离子外，还有分子离子、多原子离子、多电荷离子、电荷转移离子等，并且它们的分配比例不稳定受很多因素影响，这样会直接影响结果的精密度和准确度。再者火花放电取样体积很小，样品均匀性对分析精度影响较大。总之其根本原因是火花电源是一个高内阻电源，它靠一个空心变压器把原边振荡功率耦合给次边和提升电压，以维持真空火花放电。但是电极间隙大小、样品电极本身的内阻、样品电极温度、样品电极尖端表面形状、放电微区的漂移皆会使外阻抗变化，使火花放电产生的等离子体不稳定。直到目前为止人们对这个等离子体尚缺乏深入认识和有效的控制。文献[13、14]研究了分子离子谱及分子离子形成机理，文献[15]研究高温等离子体的单、双电荷离子的丰度。有人研究了火花条件、电极温度^[16-19]、基体^[20]、石墨基体^[21]、放电时能量释放^[22]对相对灵敏度因子的影响。汇集各种影响分析结果的因素于一校正系数，虽然已广泛采用，但实际应用中仍难获得较好的重现性，即使基体相似，不同实验室、不同仪器、甚至操作者不同皆会得出不一致的数值。文献[23]用Si(Li)探测器测定火花放电时产生的硬X-射线，通过不同能级谱线来解释击穿过程。[24]采用旋转电极技术以不断更新样品电极表面，减小样品不均匀性对结果精密度的影响。文献[25]研究了火花离子源中粒子的空间分布，指出火花间隙中粒子流分布是各向异性的。它们的轨道由电极间电场决定。文献[26-30]报导了火花放电的能量分布、能量平衡、离化效率、动能等离子束性质。还研究了火花放电产生的各种分子离子。火花放电离化度、电学和光学性质^[30]。采用减少离子源中残余气体改善离子源性能^[37]。分析金属时的样品消耗^[38]。电荷转移在质谱仪中的发生地点³⁹。

火花源负离子质谱具有谱线简单、没有多电荷离子线，主元素附近没有晕轮背景干扰、分辨率高及非金属元素具有较高的相对灵敏度等优点，可以弥补正离子质谱的某些弱点。文献⁴⁰曾对多种样品负离子质谱进行了比较系统的实验研究。之后对铝粉压制电极中多种元素负离子质谱的相对灵敏度系数⁴¹⁾，A 付族元素的多原子负离子⁴²⁾，B 付族多原子负离

子⁴³的质谱进行了深入研究。最近陶增宁等^[44]做了金属、合金、半导体、绝缘体和溶液等各类样品的负离子质谱研究,采用硼砂基体法解决溶液样品的制样问题。提出在相同的打火条件下,负离子的产率比正离子的产率约低100倍,但氟、氯、溴、碘、氧和硫等负电性强的元素的负离子产率却很高。

离子-分子反应是上层大气、等离子体火焰化学和受到高能辐射的体系中发生的重要过程,在有机质谱分析中,利用离子-分子反应的化学电离质谱法,可以获得较高的灵敏度和选择性,谱图简单而易解释。对于大多数有机化合物准分子离子峰常是最强的峰。因此在鉴别空间异构化合物、微量有机化合物分析方面,皆能提供很多信息。最近有人利用火花源质谱仪研究了Cu⁺、Ag⁺、Au⁺、和Co⁺等离子与不同有机化合物的离子-分子反应⁴⁵⁻⁴⁸。获得与离子回旋共振质谱或二次离子质谱类似的有机金属正离子谱^[49,50]。方法的要点是将有机样品导入火花离子源,使之压强为 9×10^{-5} 毫米汞柱,在火花电压30KV、脉冲重复频率为3千周/秒、脉冲宽度为200微秒的火花条件下,使金属电极打火花,在离子源中产生的金属-有机物正离子由离子感光板检测,文献中列举了不同类型有机样品的简单正离子谱。

文献[51-53]研究了射频火花离子源等离子体压缩技术,所产生的离子能量带宽可达60或100电子伏,这可大大提高双聚焦质量分离系统的运输效率,并有可能应用简单的离子光学质量分离系统。文献[53]指出可以降低测定下限7倍,消耗0.05mm³的样品可测60个元素,下限为 $10^{-6} \sim 10^{-8}\%$ 。

利用低压真空放电离子源可以改善结果的再现性^[54-58]。文献[55]考虑低压放电电源形成的不同类型离子的贡献,不用标准样品校正也可获得较准确的分析结果(见图2)。

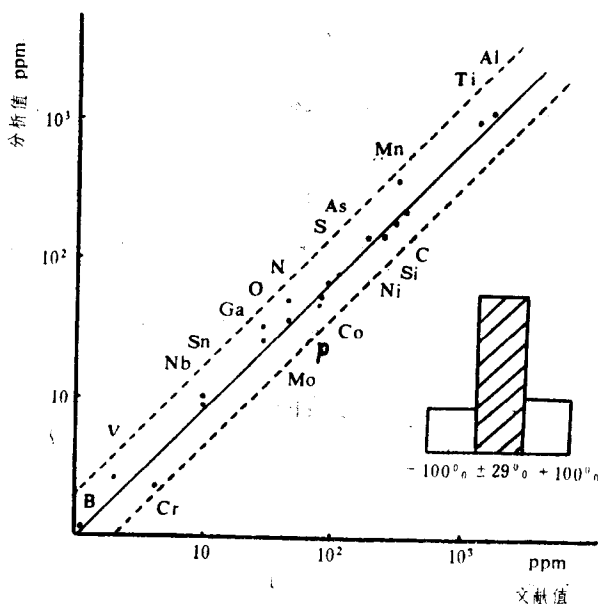


图2 低压直流放电离子源质谱法分析结果与NBS456标样文献值关系[55]

2. 质量分析器:马讨赫-黑佐格型双聚焦质量分析器能适应火花离子源产生的很大的离子束的能量和方向分散,有较好的宽质量范围的平面聚焦,与离子感光板联用可以获得高

灵敏度的多元素检测能力。似乎难以为其他类型分析器所取代, 不过较低的离子传输效率, 庞大、复杂、精密的结构使之造价昂贵, 也是整机不能广泛使用的原因之一。

文献[59、60]试图使用简单的四极滤质器取而代之, 为解决离子束的宽范围能量分散而加入两级静电透镜, 和引入 30° 球形场能量选择器, 在单位质量分辨时可测定 1.2×10^{-14} 安培 $^{107}\text{Ag}^+$ 电流。

文献[61]为改善MS-7质谱仪分辨率而引入了磁边缘场校正技术。介绍了一种简单、价廉的改进MS-702电源⁶²。以离子光学理论推导计算出静电场入射、出射角或磁场入射角和入射点偏离产生的象差^[63]。提出了一种更高速的离子束切断器, 以更有效的控制离子束通量⁶⁴。介绍了21-110仪器新的离子光学和抽气系统^[65]。采用微计算机控制磁场步进扫描和进行数据处理, 分辨率为3000, 仪器相对标差为2%, 测定下限0.005 ppm原子⁶⁶。类似工作见[87]。

3. 离子检测器: 离子感光板具有宽质量范围的计录和较好的质量分辨能力、好的离子电流积分作用 和极强的抗电学干扰能力, 因而人们仍沿用保存和使用都较麻烦的离子感光板。为提高干板数据处理速度, 近几年仍有大量工作致力于感光板的计算机自动测光硬件和软件研究⁶⁸⁻⁷³。文献[74]利用微型计算机的微程序以减化对硬件要求, 并对获得数据进行快速处理。文献[75-77]用简单小型的可编程序计算器处理自动扫描光度计质谱数据。利用计算机控制的自动测微光度计有可能处理干板上大量的各种谱线信息, 以减小分析误差和试探不用标样分析^[78]。

微信道板或自扫描二极管堆有较好的平面多离子流检测能力, 灵敏度较高、动态范围宽、响应时间快和质量歧视效应小等特点, 因此仍有人研究它们在火花源质谱仪中应用的可能性。文献[80]采用微信道板与磷光体相结合的方案有很高的灵敏度, 可检测单个离子。由于目前商品微信道板的毛细管孔径较大和活性面积不能做得太大, 仍有空间分辨效率较低和同时记录的质量范围较小的缺点, 限制了它的应用。文献[81]等用快速瞬时记录器作为时间分辨火花源质谱仪的检测器, 靠分辨微小时间差以区分即使在同一质-荷比的单电荷、多电荷离子及分子离子。这可能成为减小质谱峰重叠干扰的一个途径。

文献[82]报导了MS-702仪器的计算机控制和数据处理方法。类似工作见^{83, 85}。将电测系统与多元素同位素稀释方法相结合, 可以充分发挥它们高准确度和精密度的优点, 已用于不同样品分析^[84, 85]。文献[86]做了干板检测和电测方法分析灵敏度的比较。

三 分析方法现状

1. 减小误差: 火花源质谱较简单定性方便, 对要求不高的样品或工艺对比分析可以采用不需标样的半定量分析。但若需要准确定量则有一定困难, 误差较大。表4是岩石样品中痕量元素分析精密度。可见在中等浓度下(1~100 ppm)有较好的精度, 一些低质量元素则往往因干扰而影响测定。

在各种定量分析方法中, 为了准确分析, 应用最广泛的尚属相对灵敏度因子校正方法。文献[87, 88]报导了应用升华热、原子半径、离子化截面、沸点、电离电位等物理化学参数计算的相对灵敏度因子并与标准样品的实测值进行比较。应当指出这类理论计算虽然对离子

表4 火花源质谱 (SSMS) 和仪器中子活化法 (INAA) 测定地中海玄武岩中痕量元素^[5]

浓 度 范 围	准 确 度					
	元素	SSMS	INAA	元素	SSMS	INAA
0.001-0.01 ppm 0.01-0.1 ppm	Cs	0	-			
	Ta	- ^a	++			
	Sb	++	-	Th	0	0
	As	- ^b	0	U	0	0
0.1-1 ppm	Rb	+	-	Tm	++	+
	Pr	++	+	Lu	+	+++
	Eu	+++	+++	Sn	+++	-
	Tb	++	+++	Pb	+	-
	Ho	++	++			
1-10 ppm	Ba	+++	-	Dy	+++	+++
	La	++	+++	Er	++	0
	Ce	++	+++	Yb	+++	+++
	Nd	+++	++	Hf	+++	+++
	Sm	+++	+++	Nb	++	-
	Gd	+++	++			
10-100 ppm	Sr	+++	+	Co	- ^b	+++
	Sc	- ^b	+++	Ni	- ^b	++
	Y	++	-	Zn	- ^c	+
	Zr	+++	+	Ga	- ^c	++
100-1000 ppm	P	++	-	Cr	- ^b	+++
	K	+++	+++	Cu	+++	-
	V	++	-			
	Ti	++	-	Mn	++	+++

准确度: +++, 2-5%; ++, 6-10%; +, 11-20%; 0, 21-30%;

准确度 > ±30%

a. 受离子源材料 Ta 干扰

b. 可能受分子离子干扰

c. 分子离子干扰

化和质谱形成过程的理解有一定意义, 尚不能应用于实际样品的定量分析中。为解决痕量元素定量分析的标样问题最近提出了离子注入法制备已知浓度的样品^[89-91]。以高能带电荷粒子(如30千伏)轰击某些纯基体, 用控制轰击电流及时间方法, 可精确控制注入材料表面10~100毫微米厚度的元素的数量, 从而获得已知浓度的参考标样。但制得的标样不均匀, 且不适于制备含多个待测元素的标样, 对气体元素和易挥发元素结果也往往不够满意。

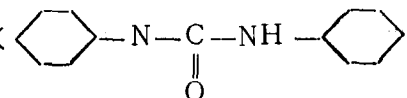
多元素同位素稀释火花源质谱法近几年做了较多工作^[84,85,98,100]。此方法不需标样, 同

位素丰度比的测定值受实验参数影响较小,干板乳剂不均匀性影响也较小,大大改进了痕量元素分析的精密度和准确度。同位素稀释-火花源质谱电测法可以更好的减小分析误差(见表5)。

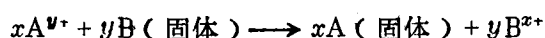
表5 相对灵敏度因子法(RSF)与同位素稀释法(ID)测定岩石标样中痕量元素比较(ppm)⁽¹¹⁴⁾

元素	W-1			BCR-1		
	RSF	ID	标准值	RSF	ID	标准值
Cu	96.1	115	110	24.5	26.2	18.4
Rb	21.3		21	52.0		46.6
Sr	207	199	190	319	324	330
Y	24.2		25	42.4		37.1
Zr	109	92.4	105	202	174	190
Nb	9.14		9.5	16.1		13.5
Sn	2.85		3.2	3.13		2.6
Sb	1.06		1.0	0.71		0.69
Cs	1.02		0.9	1.00		0.95
Ba	180	161	160	579	639	675
La	10.6		9.8	23.7		26
Ce	23.9		23	49.9		53.9
Pr	3.32		3.4	7.20		7
Nd		15.3	15		30.5	29
Sm	3.75	3.84	3.6	6.74	6.99	6.6
Eu	1.21	1.18	1.11	1.75	2.02	1.94
Gd	3.87	4.44	4	6.95	6.56	6.6
Tb	0.68		0.85	1.19		1.0
Dy	4.24	3.97	4	6.74	6.21	6.3
Ho	0.76		0.69	1.16		1.2
Er	2.50		2.4	3.67		3.59
Tm	0.35		0.30	0.52		0.6
Yb	2.23	2.29	2.1	3.35	3.30	3.36
Lu	0.38		0.35	0.56		0.55
Hf	2.97	2.77	2.67	4.73	4.64	4.7
Pb	8.00	7.78	7.8	18.6	14.5	17.6
Th	2.85		2.42	5.40		6.0
U	0.68		0.58	1.59		1.74

文献报导了钢中钨^[101]、硫^[102,103]、金属合金中痕量元素分析^[105]、氧化钨中痕量元素分析^[94]。应当指出这种方法不能提高火花源质谱分析方法的灵敏度，一些仅有一个同位素的元素也不能分析。对于复杂基体谱线干扰会带来很大误差，必须仔细研究可用的质谱分析线对。文献[104—107]报导了在土壤、岩石样品分析中应用。环境分析中应用较多^[108-112]，文献[113—115]讨论了减小分析误差的方法。

2. 提高灵敏度：火花源质谱法定量分析下限通常为 $1 \sim 0.01 ppm$ 。远不能满足一些样品痕量分析要求。近年来做了一些化学分离、富集方法，以浓缩样品中痕量元素和减小干扰。文献[116]用蒸发250毫升水，再与石墨粉压制电极测定20余个元素，测定下限可达 ppb 水平。文献[117]用 Chelex—100柱富集海水中痕量元素，用同位素稀释法测定在石墨支持电极或银支持电极上的 Cd、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Zn、U 等元素，灵敏度可达 $0.1 ppb$ 。文献[118, 119]取水样在一定 pH 下与8-羟基喹啉形成螯合物，再吸附于活性炭上，测定饮水或地下水中 $10 \sim 25$ 个元素，测定下限 $0.1 ppb$ 。同一作者提出用 PAN 与水中痕量元素共沉淀的富集方法^[120,121]。我们提出了一种活性炭岸边富集痕量元素的新方案，用火花源质谱法测定几十个元素。我们在测定自然金中痕量元素时，将样品溶于王水中，采用四乙基氯化铵沉淀金或用异丙醚萃取基体金，将沉淀后的母液或萃取水相蒸干和破坏有机试剂，定量测定30余个痕量元素，取样 $25 \sim 50$ 毫克测定下限 $0.1 ppb$ ^[122]。测定土壤、岩石中痕量稀土元素，在碱熔和浸出后用醋酸丁酯——PMBP 萃取痕量元素，再以同位素稀释法或相对灵敏度因子法定量分析，为避免钽、轻稀土氧化物谱线干扰，使用了二次线做分析谱线，取样 $0.5 \sim 1$ 克，下限 $10 ppb$ 。文献[123]采用混合溶剂阴离子交换分离方法富集岩石中小于 $0.1 ppm$ 的痕量稀土元素，然后用同位素稀释法分析。相对标准偏差为 $3 \sim 5\%$ 。文献[124]用 N,N-环烷—N'-苯基硫脲 () 萃取岩石中铂族元素，富集系数

为50倍，可测定浓度低达 1.6×10^{-8} 的 Rh、Pd、Ir、Pt 等，相对标准偏差为 $19 \sim 38\%$ 。文献[125]采用共沉淀分离程序浓缩生物样品中痕量元素，取样 $10 \sim 20$ 克。他们的另一分离方法是将痕量元素在铅粉柱中电化学淀积 (Cementation)^[126]。其原理是：



其中 B 是比 A 更活泼的金属，如铅粉，取样5克，消化后在 $0.06N$ HCl 酸度下，使样品溶液在 $60^\circ C$ 下通过直径3毫米，高30mm的铅粉柱，可测定 Ag、As、Au、Cu、Os、Pb、Pd、Pt、Rh、Sb、Se、Sn、Te、Tl 等元素，测定下限可达 ppb 级。上述方法一般地皆可消除水样、植物样品中碱金属元素的干扰。由于碱金属热离化效率高，在仪器中传输效率亦较高，在摄谱时往往引起加速电压下降，和降低痕量元素分析灵敏度。应当指出，样品预处理或化学分离富集皆可能引入环境和试剂玷污，必须选用尽量简单的分离流程和纯化试剂。

3. 应用研究：近年来发表了大量应用研究文献，使火花源质谱法深入到各应用领域。

(1) 半导体材料及固体中气体。火花源质谱法难以解决电子器件要求的超纯硅的杂质分析问题^[169]，但应用于“太阳能纯度”级的低值硅对纯制工艺有一定指导意义^[127]。用超纯镓与硅(1:5)混合磨碎压制成电极测定相对灵敏度因子，可定量分析30余个元素，测定下

限为 $0.x \sim 0.0x ppm$ 。相对标准偏差小于40%。

据称火花源质谱法测定半导体材料中气体元素较红外光谱或真空熔融法为优^[128]，砷化镓或锑化镓等半导体材料要求氧含量低于 ppb 。而硅材料也要低于 $100 ppm$ 。分析这些气体元素主要困难是离子源空白，如离子源器壁或样品表面吸附的氧、水蒸汽、二氧化碳或残余真空气体。此外材料表面氧化膜等，通常采取12小时以上的仪器加热及预打火除氧方法以降低空白值^[129-131]。据文献[132]各种气体的蒸汽压与温度关系见图3，可见在 $80^\circ K$ 的液氮温度下仍有相当高的蒸汽压。在 $4^\circ K$ 的液氦温度下才可能除去 N_2 、 O_2 、 CO 等气体。该工作设计了一种用于离子源的液氮泵可强烈减小C、N、O空白见表6。抽气效率为1千升/秒，每小时耗几升液氮。文献[133]报导了高纯镓中氧的分析，用金匙支持易熔的镓样品，用金对电极打火花。文献[134—137]报导了金属中气体元素分析。

表6 砷化镓样品中C、N、O的测定(微克/升)^[132]

元 素	用液氮冷泵	不 用
C	<0.02	<10
N	<0.003	<0.5
O	<0.01	<10

用火花源质谱法分析砷化镓等易挥发性半导体材料会严重玷污离子源及主缝^[138]。砷化镓等半导体中杂质分析方法见文献[70、139、140]。

用火花源质谱法分析薄层中杂质，可在一定程度上弥补离子探针的不足^[141-147]。我们在离子源中装入微电机方法，以调频调压电源在真空外进行

调速，可分析9~12微米以上的外延层，灵敏度 $10^{-4} \sim 10^{-6} \%$ 。文献[146]介绍了一种机械扫描装置以分析半导体或金属表层中杂质元素。

(2) 金属及纯物质分析。火花源质谱法有较高的分析灵敏度和多元素分析能力，更适于金属和合金等导电材料分析。近年来仍有大量文献报导^[148-168]。文献[171]报导了利用低压放电离子源的质谱，发现3价正离子有接近的灵敏度因子(见表7)。可以不用标样进行未知样品分析，误差较小。类似结果见[170]。

火花源质谱法用于核燃料中杂质分析见[172—177]，为减小放射性玷污而在离子源之前加装手套箱。在核反应堆材料分析中应用见： UF_6 ^[178]， Pu ^[179]， $Pu(NO_3)_3$ ^[180]， Gd_2O_3 ^[181]， BeO ^[182]， PuO_2 ^[183]，铀、钍氧化物^[184]，硝酸铀^[185]。

对于稀土氧化物、硫化镉、高纯氧化铅、氧化铝等激光、光导、荧光材料。如何制成适于火花源质谱分析的电极而减小玷污和减小谱线干扰是极重要的问题。我们曾采用几种方法制备粉末样品分析用的电极，但最常用者为我们提出的“T型电极”技术^[186]。这种方法不

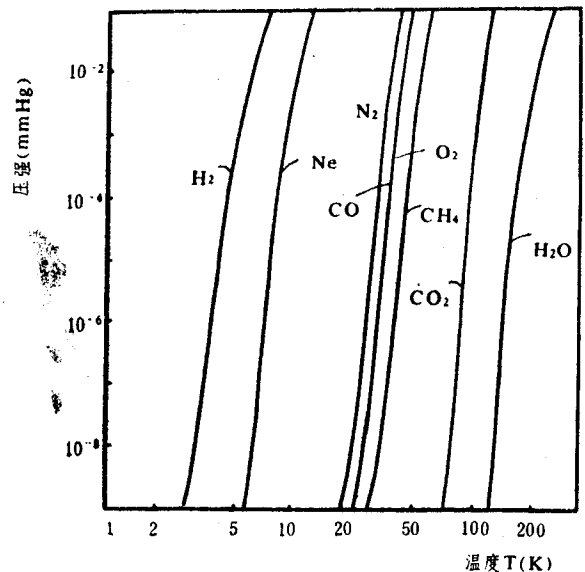


图3

表7 11774合金+1,+2,+3价离子的相对灵敏度因子^[171](括号内数字为误差值)

元 素	+1价	+2价	+3价
Ti	—	1.24(0.04)	0.88(0.08)
V	2.22(0.23)	1.25(0.11)	1.02(0.08)
Cr	1.00(0.13)	1.00(0.11)	1.00(0.08)
Fe	1.21(0.09)	1.14(0.10)	1.00(0.08)
Co	1.84(0.12)	—	1.33(0.06)
Ni	2.01(0.12)	1.42(0.12)	1.52(0.09)
Mo	22.0 (4.8)	3.10(0.12)	0.99(0.18)
Cu	0.52(0.09)	0.96(0.11)	—

需加入辅助导电材料,而是靠尖锐的对电极高电压击穿样品进行打火花分析。类似这种方法把各种晶体绝缘物质切成0.3毫米薄片,清洗后嵌入“T型电极”端面凹槽内,可成功的进行晶体分析^[187]。文献[188]在已压制成棒的绝缘粉末样品表面用真空镀膜法镀膜,制成导电电极。

通常难于得到各种高纯物质的标准参考物质,我们在分析氧化钇中痕量其他稀土元素时将氧化钇溶于硝酸,加入不同量铜系元素,再蒸干以制成标准参考物质,用工作曲线法或相对灵敏度因子方法进行定量分析。测定下限为0.1ppm,相对标准偏差为15~30%^[189]。文献[190]用“增量法”测定氧化钨中痕量金属元素,可测定 10^{-4} ~ 10^{-7} %范围的30个元素。多数元素平均偏差在30%以下。文献[191,192]报导了用蒸发浓缩方法分析高纯水和高纯酸。其他纯物质分析见文献[193—201]。

(3)地球及宇宙化学。这是火花源质谱法较有成效的应用领域。发表了较多文献。文献[202]研究了分析方法的灵敏度、准确度和精密度。文献[203—207]报导了岩矿样品中痕量元素分析和地球化学研究,文献[209—215]利用火花源质谱法测定岩矿样品中痕量元素并进行了地球化学研究。文献[216—221]报道了火山岩或火山灰中痕量元素分析方法和地球化学研究。

通过测定岩矿样品中痕量单个稀土元素^[226-231],测定同位素丰度比 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ^[232-234]或Sc—Y和稀土元素含量来进行地球化学或宇宙化学研究。由于稀土元素浓度常较低并且钡和轻稀土元素氧化物对中、重稀土有干扰,需进行化学分离富集以提高方法的灵敏度(见提高灵敏度一节)和准确度。

我们曾做过月岩、陨石及地质样品中痕量稀土元素分析^[235,236],采用“T型电极”技术制备样品电极,仅需10~25毫克样品便可分析30余个痕量元素,相对标准偏差为10~30%,用USGS,G—2做参考样品以计算相对灵敏度因子。用此方法分析BHVO—1等岩石标准样品与文献值较一致。

文献[237,238]分析硫化物岩矿样品时拟定了求出干扰的数据处理计算程序,此程序可以找出干扰和进行结果计算。

(4)环境分析。环境研究特别是环境背景值研究要求测定各种环境要素:大气飘尘、水

体、土壤、岩石、植物和降水等样品中痕量元素。环境样品组成复杂，特别是含有大量有机物质干扰测定。因此必须首先除去有机物。生物样品的湿灰化方法见文献[239]。我们曾装置了氧等离子体低温灰化装置并做了性能研究^[240, 241]。应当指出对于肌肉、脂肪或粮食样品灰化速度十分慢。各种灰化方法处理的生物样品中往往含有较高含量的 K、Na 等元素影响火花源质谱法的测定，如前述的各种预浓缩富集方法可以大大改善灵敏度和准确度。文献[242]做了火花源质谱法分析环境样品的可靠性评价。文献[243—248]用火花源质谱法分析煤及煤灰中痕量元素含量及环境研究。我们用低温氧等离子体灰化吸滤于滤膜上的大气飘尘^[250]，用前述“T 型电极”分析技术分析灰化后1~10毫克左右的残渣中30个痕量元素。测定下限为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 克/米³。相对标准偏差为10~25%。其他大气飘尘分析方法见文献[251—254]。

江、河、湖、降水、地下水及污水中痕量元素含量是人们十分关心的问题。文献[255]讨论了各种富集浓缩痕量元素方法。拟定了地热水的火花源质谱分析方法。表 8 是地热水中一些典型元素及中子活化和质谱法测定下限。

表 8 地热水中常见元素及火花源质谱法 (SSMS) 和中子活化法 (NAA) 的测定下限(ppm)^[255]

元 素	测 定 下 限		元 素	测 定 下 限	
	SSMS	NAA		SSMS	NAA
B	1.0	—	Rb	0.06	3.0
Ti	0.08	2	Mo	1.3	0.5
V	0.09	0.01	Cs	0.1	0.1
Cr	0.15	0.7	W	4	1.0
Mn	0.07	0.1	Ba	0.4	30
Fe	0.1	15	Zr	0.7	25
Cu	0.1	1.0	Ag	0.1	0.4
Zn	0.15	3	Cd	0.6	6
Ga	0.2	40	Sb	0.4	0.1
Ge	0.4	—	Sn	0.6	—
As	0.15	0.1	Pb	1.3	—
Sr	0.07	30			

其他水中痕量元素分析方法见文献[256—261]。文献[232~264]对测定水中痕量元素的各种方法作了比较 (见表 9)。

我们做了松花江水质分析，多数元素与原子吸收法结果能较好一致^[265]。

文献[266—269]报导了土壤中痕量元素的火花源质谱分析方法。生物样品中痕量元素分析见文献[125, 249, 270—275]。