

质谱学及其在无机分析中的应用

周 华 编 著

科学出版社

质谱学及其在 无机分析中的应用

周 华 编著

科学出版社

1986

内 容 简 介

本书系统阐述质谱学的基本理论,并以无机物质的元素分析为对象具体介绍质谱分析技术的原理、方法和应用。全书共三篇十五章:第一篇凡五章,介绍质谱学的基本知识,内容包括质谱仪器的组成、离子光学原理和检测器;第二篇凡六章,介绍火花质谱法;第三篇凡四章,介绍二次离子质谱法(离子探针法)。

本书详细讨论了径向电场和扇形磁场的色散、成象及双聚焦原理,探讨了离子产生和定量分析的机理,列举了各种分析方法及其应用。本书可供从事分析化学、分析仪器、原子物理、固体物理、生物化学、地球和宇宙化学、环境科学、表面科学、材料科学的研究人员,科学技术工作者及高等学校有关专业师生参考。

质 谱 学 及 其 在 无 机 分 析 中 的 应 用

周 华 编 著

责任编辑 操时杰

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年12月第一版 开本:787×1092 1/16

1986年12月第一次印刷 印张:28 1/2

印数:0001—3,600 字数:659,000

统一书号:13031·3336

本社书号:4493·13—4

定 价: 6.95 元

序

质谱学是一门应用科学,在科学研究、工农业生产和国防建设的许多部门中都得到广泛的应用。

质谱分析是用质谱仪器测定物质原子(分子)组成与含量的方法。本书所讨论的火花质谱法和二次离子质谱法是无机质谱分析中最主要的分析技术。质谱技术,无论是仪器设备,还是分析方法,都比较复杂,是多学科知识的综合应用。分析人员除需精通操作技术外,还应有较高的理论素养。

本书着重介绍质谱学的基本理论和质谱分析技术的原理。撰写时力求做到科学性、系统性和实用性相结合,并注意加强物理概念的阐述,以便于读者学习、参考。

本书系参考国内外文献,并根据自己的一些研究工作经验编写而成,旨在交流、推广,促进学科发展。由于本人理论水平、专业知识和实践范围有限,疏漏、不妥之处实所难免,切盼读者批评指正。

本书初稿承王子树、张瑞霞等同志认真审阅,提出宝贵意见,在此一并致谢。

作者

目 录

第一篇 质谱学基本理论

第一章 绪论	1
1-1 同位素与原子质量	1
1-2 离子光学与几何光学的类似性	2
1-3 质谱技术的发展	4
1-4 质谱及其标度	8
1-5 质谱仪器的组成和分类	11
1-6 质谱仪器的分析系统	12
1-7 质谱仪器的电学系统	14
1-8 离子电流监测系统	21
1-9 质谱仪器的真空系统	23
1-10 质谱仪器的主要性能参数	30
1-11 质谱分析的特点与应用	41
参考文献	47
第二章 离子源	49
2-1 对离子源的要求	49
2-2 固体分析离子源的类型及特性	50
2-3 直接加热法	51
2-4 电子轰击法	55
2-5 聚焦射线法	55
2-6 离子轰击法	58
2-7 真空放电法	69
2-8 真空放电的物理过程	79
2-9 射频火花中离子形成过程	84
2-10 真空放电离子源的结构	86
参考文献	89
第三章 离子光学原理	91
3-1 离子在纵向静电场中的运动	91
3-2 离子在横向静电场中的运动	94
3-3 离子在轴对称静电场中的运动	95
3-4 静电透镜	99
3-5 离子在均匀磁场中的运动	106
3-6 扇形磁场的特性	113
3-7 扇形柱面静电场	128

3-8 环形和球面静电场·····	136
3-9 双聚焦的基本原理和条件·····	139
3-10 单质量一级双聚焦·····	140
3-11 全质量一级双聚焦·····	145
3-12 二级双聚焦·····	151
3-13 β 象差·····	154
3-14 边缘磁场的轴向聚焦·····	155
3-15 四极质谱计·····	157
参考文献·····	160
第四章 离子照相测量与离子感板特性 ·····	162
4-1 引言·····	162
4-2 感板的结构、类型和物理特性·····	162
4-3 潜象形成的过程·····	165
4-4 显象原理和方法·····	169
4-5 谱线变黑度的测量·····	173
4-6 互易律的有效性·····	175
4-7 乳剂灵敏度及其影响因素·····	175
4-8 乳剂特性函数·····	179
4-9 背景及其扣除·····	189
4-10 谱线宽度的测量·····	193
4-11 谱线离子强度的测定·····	195
4-12 感板的贮存、使用和处理·····	196
参考文献·····	200
第五章 离子的电学测量 ·····	201
5-1 概述·····	201
5-2 离子接收器·····	204
5-3 检测放大器·····	209
参考文献·····	216

第二篇 火花质谱法

第六章 火花质谱分析的仪器设备 ·····	217
6-1 火花离子源质谱仪·····	217
6-2 离子束切割装置·····	217
6-3 火花自动控制系统·····	226
6-4 火花质谱电测系统·····	231
参考文献·····	244
第七章 质谱的解析和定性分析 ·····	245
7-1 前言·····	245
7-2 质谱的组成·····	245

7-3 质谱的标定	250
7-4 分辨多重线需要的分辨率	253
7-5 定性分析	255
参考文献	258
第八章 火花质谱定量分析	259
8-1 元素的相对灵敏度	259
8-2 标准样品和内标	263
8-3 定量分析	265
8-4 质谱定量分析的误差	271
8-5 探测限	278
8-6 电测法定量分析	281
8-7 自动数据处理	285
8-8 同位素稀释法	291
参考文献	294
第九章 固态样品的整体分析	295
9-1 导体和半导体分析	295
9-2 粉末样品的分析	297
9-3 小样品分析	302
9-4 化学法制备样品	304
9-5 固体内气体元素的分析	305
9-6 绝缘材料的分析	308
9-7 低熔点样品的分析	311
9-8 生物和有机样品的分析	315
9-9 放射性金属的分析	316
参考文献	318
第十章 液体样品的分析	319
10-1 引言	319
10-2 蒸干法	319
10-3 电镀法	322
10-4 粉末吸附法	323
10-5 冷冻法	324
参考文献	326
第十一章 火花探针表面分析	327
11-1 引言	327
11-2 火花放电时电极材料的蒸发	327
11-3 微区分析	329
11-4 表层与薄膜分析	330
11-5 逐层分析	333
参考文献	335

第三篇 二次离子质谱法

第十二章 离子的溅射	337
12-1 轰击离子对固体的作用	337
12-2 溅射产率和溅射速度	338
12-3 选择溅射效应	341
12-4 二次离子的发射机构	342
12-5 二次离子产率	344
12-6 不同物质的二次离子发射	345
12-7 二次离子的能量分布和角分布	346
12-8 氧气氛对二次离子质谱分析的影响	348
参考文献	350
第十三章 二次离子质谱分析的仪器设备	351
13-1 概述	351
13-2 直接成像型离子探针	356
13-3 扫描成像型离子探针	364
13-4 大束离子探针	373
13-5 电子喷射装置	375
参考文献	377
第十四章 二次离子质谱定量分析	378
14-1 引言	378
14-2 离子探针分析的实验操作	378
14-3 离子的选择	379
14-4 二次离子质谱的组成	383
14-5 标样校正法	384
14-6 热力学法	386
参考文献	394
第十五章 二次离子质谱法的应用	395
15-1 引言	395
15-2 整体分析	395
15-3 表面分析	400
15-4 纵深分析	408
15-5 立体分析	418
15-6 特殊分析	419
参考文献	424
附录	426
附表 I 元素同位素数据表	426
附表 II 多重线的分辨率	433
附表 III 等离子体内中性原子(I)和单电荷离子(II)的配分函数多项式系数	444

第一篇 质谱学基本理论

第一章 绪 论

1-1 同位素与原子质量

1-1-1 原子结构与同位素

众所周知,一切物质(即“实物”)都由原子组成,原子又由原子核和电子组成。原子核由两种质量近乎相等的核子——质子和中子——组成。质子带正电,其电荷量与电子所带电荷相等;中子不带电。如果一个原子核由 Z 个质子和 N 个中子构成,那末,它的核子数 $M = Z + N$;核电荷 $E = Ze$,这里 e 代表电子电荷。在正常状态下原子是中性的,即有 Z 个外围电子绕核运转,并按其能量大小分布在不同距离的电子层中。最外层的电子(有时也包括次外层的个别电子)叫做价电子,它决定着该原子的化学性质。

一种化学元素就是那些具有相同质子数 Z 的一类原子。它们的电子层结构相同,因而具有相同的化学性质。 Z 等于周期表上的原子序数。

同位素就是同属于一种元素而又具有不同质量的原子,即原子核中质子数 Z 相同而中子数 N 不同的原子。它们的外围电子层结构相同,化学性质相似,在周期表上占同一位置。目前已知所有元素的同位素,包括稳定同位素,天然放射性同位素以及人工放射性同位素等,已达两千种以上,其中天然存在的稳定同位素有330多种。质谱分析主要研究天然同位素,即稳定的和天然放射性的同位素。

地球上天然存在的元素中,有的只有一种同位素,例如: ${}^9\text{Be}$, ${}^{19}\text{F}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{27}\text{Al}$, ${}^{31}\text{P}$... 有的有几种同位素,例如, ${}^{28}\text{Si}$, ${}^{29}\text{Si}$, ${}^{30}\text{Si}$; ${}^{234}\text{U}$, ${}^{235}\text{U}$, ${}^{238}\text{U}$ 等。一定元素的某一同位素原子在诸同位素总原子数中的相对百分含量叫做该同位素的丰度,用 $I(\%)$ 表示。因此,在上面列举的同位素中,对于单同位素的元素,显然其丰度就为100(%);对于多同位素的元素则有不同丰度的同位素。例如硅: ${}^{28}\text{Si}$ 的丰度为92.21(%); ${}^{29}\text{Si}$ 为4.70(%); ${}^{30}\text{Si}$ 为3.09(%)。

在质谱定量分析中常按原子浓度计算含量,显然一种元素的原子浓度与其同位素的原子浓度之间有以下关系:

$$\frac{\text{同位素的原子浓度}}{\text{元素的原子浓度}} = \frac{I}{100} \quad (1.1)$$

1-1-2 原子质量及其单位

物质的“基本粒子”(电子、质子、中子等)以及原子和分子在静止状态下都具有确定的质量值。原子质量的计量,可以采用绝对质量,也可以采用相对质量。用绝对质量单位

“克”来计量原子的质量往往嫌太大,显得累赘。因此,通常采用原子的相对质量“原子量”来衡量原子质量的大小。

现在是以碳同位素原子 ^{12}C 质量的 $1/12$ 作为计量原子质量的单位,称为原子质量单位,缩写为“amu”。也即取碳同位素 ^{12}C 的原子量为 $12.000000(\text{amu})$,各元素的同位素质量与这一标准作比较的相对质量称为同位素原子量或同位素质量。例如,氯的两个同位素 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的原子量各为 $34.968853(\text{amu})$ 和 $36.965903(\text{amu})$ 。而根据元素所含各同位素的相对丰度求得的平均原子量称为该元素的原子量。

因此,一个原子的碳同位素 ^{12}C 的绝对质量为:

$$\frac{^{12}\text{C} \text{ 的克原子量}}{\text{阿伏加德罗数}} = \frac{12.0}{6.023 \times 10^{23}} = 19.92 \times 10^{-24} (\text{克})$$

与 1 原子质量单位对应的绝对质量为:

$$1\text{amu} = \frac{19.92 \times 10^{-24}}{12} = 1.66 \times 10^{-24} (\text{克}) \quad (1.2)$$

各元素(或同位素)的绝对原子质量,就是它的原子量与这一原子质量单位的乘积。

在质谱学中,常用质量数 M 来粗略地计量原子质量的大小。某同位素的质量数系指最接近于它的原子量的整数。在数值上,质量数等于该同位素原子核的核子数,即 $M = Z + N$ 。例如,上述氯的两个同位素,质量数一为 35,一为 37。质量数有时也叫做标称质量。

各元素的同位素原子,可用它的两个主要特征——原子序数 Z 和质量数 M ——来表征。亦即如上文所述的那样,在元素符号的左上角标出质量数,左下角标出原子序数。但是由于写出元素符号后,原子序数便已确定,所以往往不再标出原子序数。例如, $Z = 47$ 和 $M = 107$ 的银同位素可表示为 $^{107}_{47}\text{Ag}$ 或 ^{107}Ag 。

1-1-3 质量亏损

如上所述,原子核由核子——质子和中子——所组成。但是,原子核的质量小于它所含的核子单独存在时的总质量,这两个质量之差称为质量亏损 Δm 。

在质谱学中常用质量亏损的另一个定义,即定义质量亏损 Δm 为同位素的精确质量 m 与质量数 M 之差:

$$\Delta m = m - M \quad (1.3)$$

单位采用毫原子质量单位(即 10^{-3}amu)。因此, ^{12}C 的质量亏损 $\Delta m = 0$, ^1H 的 $\Delta m = +7.8246$, ^{27}Al 的 $\Delta m = -18.458$ 。

在附表 I 中列出了天然同位素的质量数、质量、平方根质量、丰度和质量亏损等常用数据。

1-2 离子光学与几何光学的类似性

质谱分析所用的仪器是离子光学仪器。

在物理学中,将带电的原子、分子或分子碎片统称为离子。失去外层电子者为正离子;获得电子者为负离子。它们的质量与电荷之比称为质荷比。在本书的一般论述中,我们只讨论正离子。

离子光学是一门研究离子在具有特殊分布和边界的电场磁场¹⁾中运动规律的学科,之所以称为“光学”,是因为它与几何光学之间存在类似性。

在几何光学中,光的传播遵从费马原理:光在光学介质中传播时是沿着这样一条路径,即通过它所需要的时间为极值(一般是极小值),或者说,光沿着光程为极值的路程传播。如果光在折射率 n 连续改变的介质中从 P_1 点传播到 P_2 点,这个原理的数学表达式为:

$$t = \int_{P_1}^{P_2} \frac{ds}{c} = \frac{1}{c_0} \int_{P_1}^{P_2} n ds = \text{极小值} \quad (1.4)$$

或

$$S = \int_{P_1}^{P_2} n ds = \text{极小值} \quad (1.5)$$

式中, t 为时间, S 为光程, c 和 c_0 分别为光在介质和真空中的速度。

带电粒子在电场电位为 U 、磁场矢量磁位为 $\mathbf{A}$ 的场中的运动遵从最小作用原理:粒子在場的作用下沿着这样一条轨迹从 P_1 点运动到 P_2 点,在这条轨迹上作用函数

$$\omega = \int_{P_1}^{P_2} \left[\sqrt{U} - \sqrt{\frac{e}{2m}} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{S}) \right] ds = \text{极小值} \quad (1.6)$$

式中, e 为粒子电荷, m 为粒子质量, $\mathbf{S}$ 为轨迹切线方向的单位矢量。

我们发现,在式 (1.5) 和 (1.6) 中若令

$$n' = \sqrt{U} - \sqrt{\frac{e}{2m}} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{S}) \quad (1.7)$$

则两式完全相似。 n' 称为位场的折射率。因此,离子在场中的行为与光在光学介质中的传播相似。

实验证明,离子光学与几何光学的类似性是确实存在的。人们可以造成合适的场,使其具有与几何光学系统相似的效能,使离子发生聚焦、色散、成象等现象。从而创造出各种各样离子光学器件(如静电透镜,静电反射镜,磁棱镜等等),制造了崭新的离子光学仪器(如质谱仪,离子探针,离子能谱仪等等)。

由于有这样的相似性,所以在离子光学这一后起的学科中,沿用了许多光学术语和类似概念。例如“透镜”,“棱镜”,“反射镜”,“聚焦”,“焦距”,“色散”,“单色”,“曝光”等。常常还模仿几何光学的数学表达式,甚至借用几何光学的作图符号。

虽然离子光学与几何光学之间有着深刻的类似性,但是也存在着一些原则性的差别。了解这些差别,对进一步掌握离子光学是有益的。主要差别有:

(1) 在光束中,光子之间的相互作用可以不计,但在离子束中离子之间的排斥作用是存在的,当离子束密度高时这种效应是显著的,必须加以考虑。

(2) 在光学元件的边界上折射率是突变的,而在离子光学元件的边界上折射率却是连续改变的。

(3) 实用的光学介质折射率的变化范围很小,至多才几倍。在离子光学中,折射率与电位或矢量磁位有关,可以人为调整电位或矢量磁位而使折射率在很大范围内改变。

1) 指电场和(或)磁场,在本书中也简称为“场”。

1-3 质谱技术的发展

质谱技术发展到今天这样一个具有高度精密性和综合化的水平，主要是由于生产和科学研究的迫切需要，当然也是与近代物理学、电子学和真空技术等的高速发展所提供的物质基础分不开的。

本节将有所侧重地介绍质谱实验技术的发展概况，同时也为读者学习本学科提供一点入门的知识。

早在十九世纪末便开始了阳极射线的研究，测定了阳极射线中带电粒子的质量，但是它还不是质谱仪器。然而这些电磁学的实验和理论方面的成就却孕育了质谱仪器的产生。到二十世纪初，由于生产的进一步发展才为质谱技术的诞生提供了必要的物质基础。

1910年，汤姆逊 (Thomson)^[1] 创制了一种没有聚焦的抛物线质谱装置，即第一台质谱仪器(见图 1.1)。由放电管离子源中产生的具有很大大速度间隔(速度分散)的离子，通过一个狭窄的孔道形成很细的离子束，然后射入一个由同一方向的电场和磁场组成的分析器，受电磁场作用而偏转的离子打在感光板上，具有同一质荷比的离子在感光板上形成一

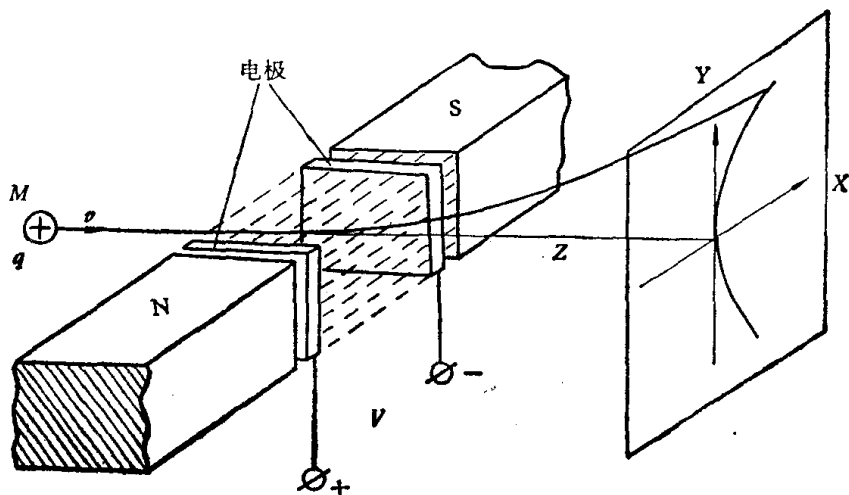


图 1.1 汤姆逊抛物线质谱装置原理图

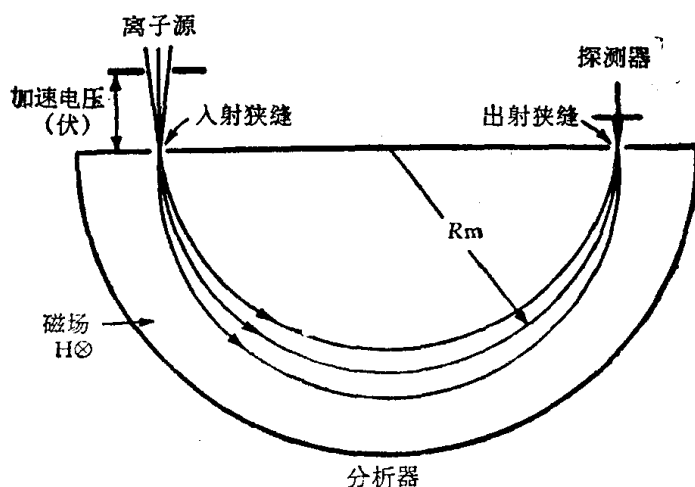


图 1.2 丹普斯特质谱计示意图

条抛物线,其长度决定于具有这一质荷比的离子的速度间隔,不同质荷比的离子落在不同的抛物线上. 如果同一质荷比的所有离子具有相同的速度,那么在感光板上就得到一个斑点. 用这一装置首先发现了元素同位素的存在. 由于离子束没有聚焦,故分辨率低,但是这一卓越的创造为质谱仪器的发展开辟了道路.

1918年丹普斯特 (Dempster)^[2] 研制成功 180° 扇形磁场方向聚焦型质谱计,这是第一台单聚焦质谱计(见图 1.2). 由电子轰击或者热离子发射产生的能量间隔(能量分散)很小的离子,经加速后以很小的散角射入均匀磁场,在磁场内离子按圆形轨道运动,偏转 180° 后实现一级方向聚焦. 如果离子的速度一致,对于具有一定质荷比而有小散角的离子束中的所有离子都有角聚焦作用,它们会聚在一起通过出射狭缝而落在探测器上. 改变电场或磁场,就可以轮流探测不同质量的离子. 丹普斯特利用这一仪器发现了锂、钙、锌和镁的同位素,测定了多种元素的同位素丰度. 它是现代仍在使用的扇形磁场单聚焦质谱计的原型.

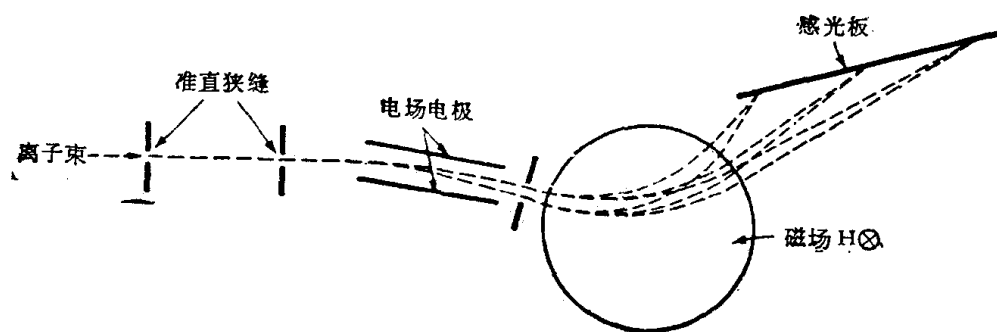


图 1.3 阿斯頓质谱仪示意图

1919年阿斯頓 (Aston)^[3] 制成了速度聚焦型质谱仪(见图 1.3). 从离子源出射的离子束被两个很小的准直狭缝限制,只有很小的一束通过,进入分析器的离子方向基本一致. 分析器由电场和磁场组成,它们的配置是使离子在电场中发生的速度色散,恰为磁场的速度色散所抵消. 也就是说,离子束中速度较慢的离子通过电场后偏转大,速度快的离子偏转小;在磁场中离子发生角速度矢量相反的偏转,慢的离子依然是偏转大,快的偏转小;当两个场的偏转作用彼此补偿时,它们的轨道便相交于一点. 与此同时,在磁场中还发生质量分离,这样就使具有同一质荷比而速度不同的离子聚焦在同一点上,不同质荷比的离子聚焦在不同点上. 其焦面接近于平面,因而可以在焦面处用感光板记录,得到分开的平行谱线. 这就是第一个博得“质谱仪”称号的离子光学系统,它与光学中的摄谱仪相类似. 阿斯頓的第一台质谱仪的分辨率为 130,可以进行比较准确的质量测量,准确度达到 10^{-3}amu . 阿斯頓利用这一装置发现了多种元素的同位素. 他研究了 53 个非放射性元素,第一次证明了原子质量亏损,得到了在原子物理学中具有极重要意义的第一条收敛曲线. 这一系列成就,使他于 1922 年荣获诺贝尔奖金.

阿斯頓的仪器还未利用偏转场的成象性,不能达到方向聚焦的目的,只能用准直狭缝来限制离子束的角散度. 因此,“速度焦点”并不是一个点,而是一个由准直狭缝的尺寸和距离决定的较大的斑.

上述质谱仪器诞生于离子光学理论创立之前. 由于缺乏离子光学理论的指导,只能

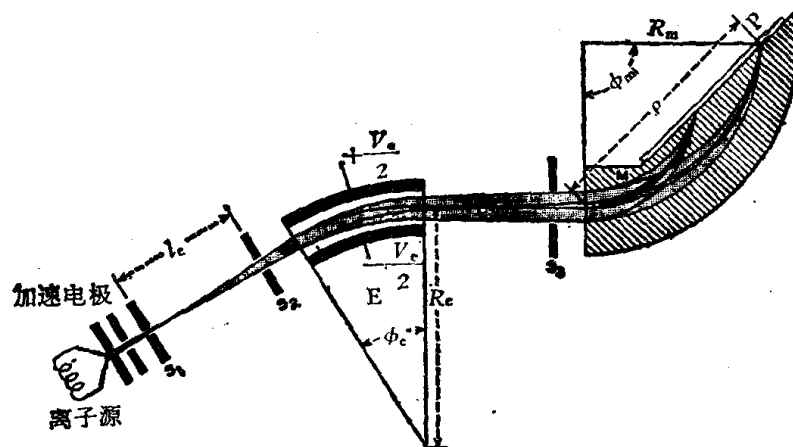


图 1.4 马陶赫-赫佐格型双聚焦质谱仪离子光学原理图

粗略地选择磁极的形状。三十年代开始,离子光学理论逐步发展起来,通过对离子运动规律的理论研究,发现适当的电场与磁场组合具有速度聚焦的特性。这一成就很快被物化为技术,造成了所谓“双聚焦”型质谱仪器。在很大程度上提高了分辨率,为精确地测定原子质量和进行固体分析奠定了基础。

特别值得指出的是马陶赫(Mattauch)和 R. 赫佐格(Herzog)的卓越贡献,1934 年他们首先阐述了双聚焦理论^[4,5],1935 年马陶赫^[6]按照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。在图 1.4 中示出一种典型的马陶赫-赫佐格型双聚焦质谱仪的离子光学系统原理图。它形象地表示出离子在仪器中的轨迹。

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^[7]。第二次世界大战期间,他利用装配火花离子源的质谱仪进行了分析尝试。结果表明,这种分析组合不仅灵敏度很高,而且有着广泛的适用性。

1951 年,戈尔曼(Gorman)等^[8]首先试验了用电测法来记录波动性大的火花质谱,利用标准样品证明了这种检测方法的可靠性。

1954 年以后,火花离子源质谱法分析技术在仪器分析领域中的地位逐步确定,受到仪器制造业和分析界的重视。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^[9]。随后,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,解放后才开始发展。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先后研制成功了双聚焦火花离子源质谱仪。据报道,在仪器的主要性能指标方面接近于当时的国际水平,并开始小批生产。

随着离子光学理论和器件工艺的不断发展,其它科学技术成就的引入,五十年代以来,质谱技术纵横发展,产生了许多新的分支。二次离子质谱技术就是近期登上分析舞台的后起之秀。它一露头角就显示了巨大的魅力。

二次离子质谱法是利用一次离子作为“探针”,轰击分析样品表面,使其产生样品原子(分子)的二次离子,然后利用质量分析系统对二次离子进行质谱分析,并且结合离子显微镜技术或电视扫描技术观测二次离子图象,获得样品表面上同位素的分布图。

二次离子质谱技术的发展,可以上溯到阿诺特 (Arnot, 1936)^[10] 以及斯隆 (Sloane, 1938)^[11] 等工作,他们最先研究了加速离子轰击固体表面时二次离子的溅射。1939 年,阿登 (Ardenne)^[12] 发表了第一个原始的离子探针装置,它能使阳极射线管发出的具有较大能量分散的离子束用单透镜聚焦成大约 30 微米直径的探针。十年后, R. F. K. 赫佐格等^[13]发表了第一个用于质谱计上的溅射离子源,他们利用阳极射线管产生强的和高能的离子束轰击阴极靶材料。1956 年阿登的第一个双等离子源问世。本世纪五十年代,人们探索了各种利用二次离子发射来分析固体的方法,其中比较杰出的是霍尼格 (Honig) 的离子轰击-电子碰撞离子源^[14],他利用低能一次离子轰击样品并用电子束碰撞二次中性原子进行辅助电离,获得了样品的质谱。

二次离子质谱法比较大的突破和应用是从六十年代开始的。法国的卡斯坦 (Castaing) 和斯洛德齐安 (Slodzian) 等^[15,16] 研制了第一台二次离子显微镜 (一种变相的质谱计)。它由溅射离子源、质谱计和象变换器组成,是现代直接成像型离子探针的前身。如图 1.5 所示,它应用由惰性气体产生的能量为 10 千电子伏、电流为 20 微安、截面约为 0.5 毫米² 的一次离子束轰击样品表面,溅射出

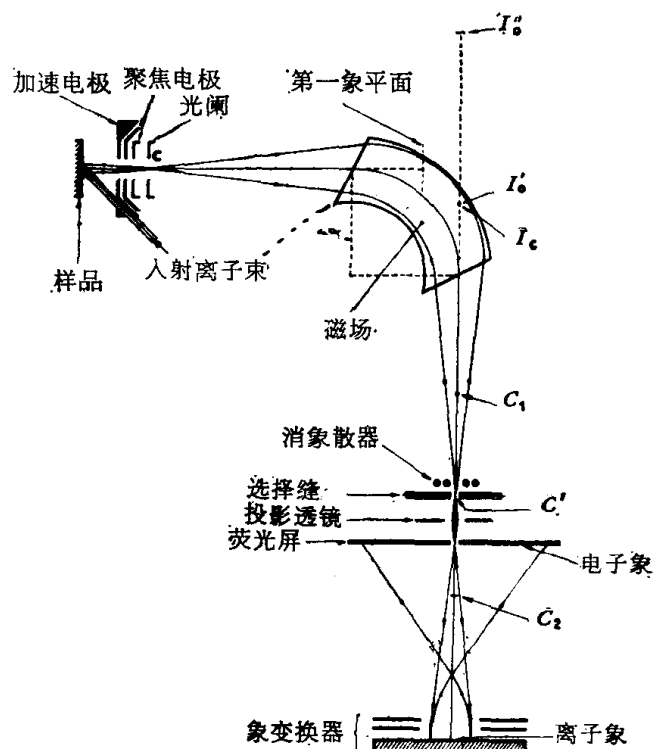


图 1.5 二次离子显微镜

样品成分的二次离子,利用浸没透镜引出、加速和聚焦二次离子束,二次束通过一个 90° 的扇形磁场发生质量分离,单一质量的离子束被聚焦在选择缝上,利用此狭缝可对分离离子束进行质量选择,然后打在象变换器上,产生三次电子;这些电子被按相反方向加速,打在荧光屏(电子成像器)上,得到反映样品表面上某种同位素的分布图象。改变磁场强度,可显示各种同位素的分布图象;移动样品,可探测不同的区域。由于选择了一个特殊的磁场入射角和出射角 α ,实现了径向和轴向的二向聚焦。这种仪器的空间分辨本领可达到几微米。但是由于难于进行定量分析和简单磁场的质量分辨率低,限制了它的应用。后来,他们在这一基础上进行了改进,采用双 90° 磁场和静电反射镜构成质量分离、能量过滤和二向聚焦的系统^[17],提高了质量分辨率。1966 年,这种离子分析仪由法国卡迈卡 (CAMECA) 公司作为 IMS300 系列生产。

第一台商售离子探针质谱计,是由利布尔 (Liebl) 和 R. F. K. 赫佐格协同美国地球物理公司 (GCA) 于 1963 年制成的^[18]。图 1.6 为 GCA IMS-101B 型离子探针质谱计示意图。一次离子源采用改进了的热丝阴极双等离子源。由惰性气体(通常为氩)产生的离子可加速到 15 千电子伏,利用透镜可调整一次离子束在样品上的斑点直径为 0.3—6 毫米。X, Y 向的两对偏转板可以使一次束在样品表面扫描。二次离子分析系统为电场、磁场串联双聚焦质谱计,质量分辨率达 1000。

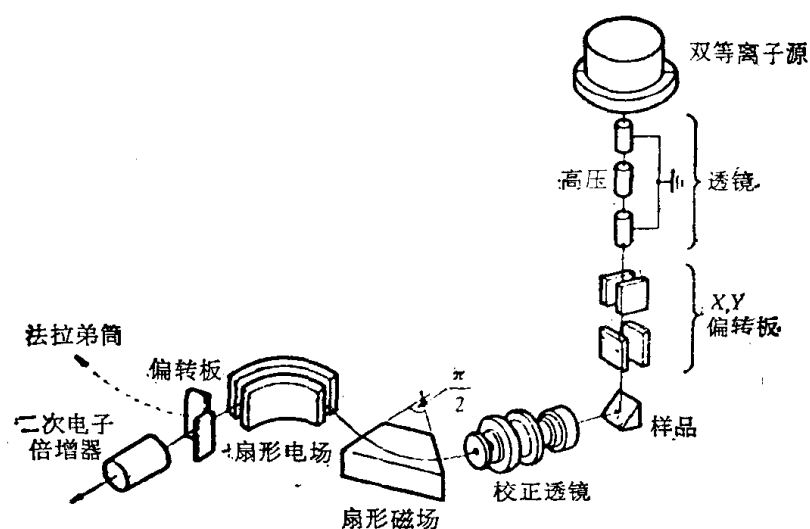


图 1.6 GCA 离子探针质谱计示意图

1964 年利布尔又协助美国应用研究实验公司 (ARL) 开始设计离子微探针质量分析仪^[19], 于 1967 年开始生产出售。它采用空阴极双等离子源, 并且通过一个 90° 磁场对一次束进行质量分离, 使其纯化。这种仪器的特点是二次离子传输率高, 灵敏度高。空间分辨本领可达到 1—2 微米, 灵敏度可达到 ppb 级。

1965 年, 剑桥大学的朗 (Long)^[20] 也提出了一种比较简单的扫描型离子探针质谱计的设计。其特点是: 只用了一个扇形磁场作为二次离子分析器; 一次束很细。但它存在能量分散的问题。

在 1969 年东京国际质谱会议上, 第一次发表了日本日立公司离子微分析仪的报道^[21]。

1972 年, 英国 AEI 公司发展了一种作为 MS7 系列双聚焦质谱仪附件的离子探针装置 (IM-20)。它的特点是可以用电板检测二次离子质谱, 质量分辨率是当时离子探针中最高的。

二次离子质谱技术, 在我国是七十年代才开始萌芽的。1975 年, 上海新跃仪表厂首先制成了 ZLF-300 型直接成象离子分析仪, 为我国在这一领域赶超世界先进水平作出了很大贡献。1977 年中国科学院科学仪器厂又自行设计研制成功 LT-1 型扫描离子探针质谱微分析仪, 采用了双聚焦质谱系统。据报道, 仪器的主要单项指标达到了国外同类仪器的水平, 为我国在大型综合仪器的研制迈出了可喜的一步。

1-4 质谱及其标度

现在, 人们对光谱现象比较熟悉。一个棱镜可以将白光分为红、橙、黄、绿、蓝、靛、紫的彩带。所谓光谱就是复色光经分光元件色散后按波长顺序排列的单色光的谱。

然而, 人们对于质谱则比较陌生, 因为它是在通常条件下见不到的物理现象。它的产生需要特殊的条件。

那么, 质谱是什么呢? 是不是按粒子质量大小排列的谱呢? 回答是肯定的

一般地说, 质谱是带电原子、分子或分子碎片按质荷比(或质量)的大小顺序排列的

