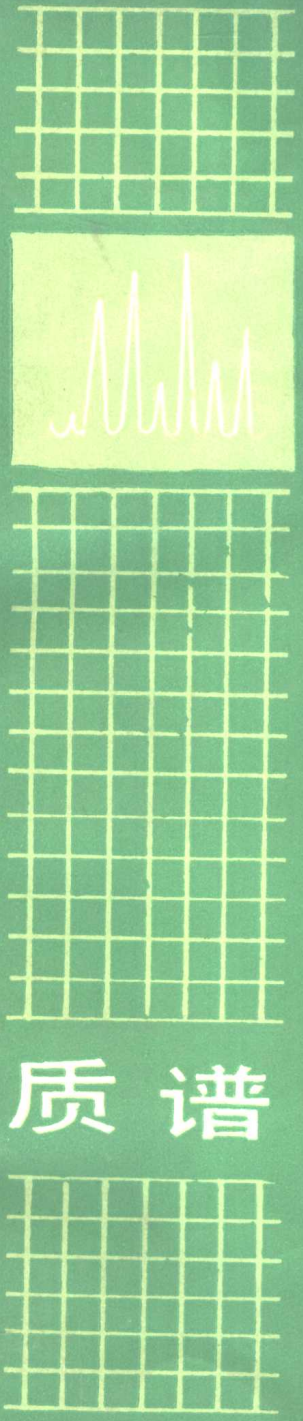




季 欧 李 玉 桂 编

下 册

质 谱 分 析 法

原 子 能 出 版 社

质谱分析法

下 册

季 欧 李玉桂 编
王世俊 审校

原子能出版社

本书分上下两册，上册已于1988年11月出版。上册共分六章，介绍质谱仪器的工作原理、结构与性能。下册共分七章，主要介绍和讨论了电离过程与质谱理论，进样方法，分析方法（同位素分析法、有机结构分析法、定量分析法和质谱分析测试的其他方法）以及质谱法在有关科技领域中的应用。

本书可供质谱分析人员及大专院校有关专业师生参考。

质 谱 分 析 法

下 册

季 欧 ！李玉桂 编

王世俊 审校

原子能出版社出版

（北京2108信箱）

重庆印制一厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ ·印张14.125·字数314千字

1988年12月重庆第一版·1988年12月重庆第一次印刷

印数 1—2150

ISBN 7-5022-0095-9

O·14 定价：5.15元

目 录

第七章	电离过程与质谱理论	1
§ 7-1	电子轰击电离过程	1
§ 7-2	夫兰克-康登原理	4
§ 7-3	准平衡理论	8
§ 7-4	离子碎裂机理的解释	19
§ 7-5	分子轨道理论的应用	29
第八章	进样方法	34
§ 8-1	气流问题	34
§ 8-2	漏孔	40
§ 8-3	气体与易挥发液体进样法	44
§ 8-4	固体与难挥发液体进样法	49
§ 8-5	色谱-质谱联用的进样法	54
§ 8-6	其他进样法	72
第九章	同位素分析	77
§ 9-1	导言	77
§ 9-2	同位素质谱的统计规律	79
§ 9-3	主要误差来源	84
§ 9-4	标准样品	90
§ 9-5	测量方法	92
§ 9-6	氢的同位素分析	99
§ 9-7	碳和氧的同位素分析	107
§ 9-8	氮的同位素分析	118
§ 9-9	稀有气体的同位素分析	124
§ 9-10	锂的同位素分析	127
§ 9-11	硼的同位素分析	133
§ 9-12	铅的同位素分析	138
§ 9-13	同位素标记有机化合物的直接分析	142

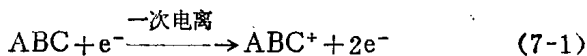
第十章	有机结构分析	151
§ 10-1	分子量的测定	152
§ 10-2	分子式的测定	161
§ 10-3	分子的不饱和度	169
§ 10-4	碎裂方式	170
§ 10-5	亚稳峰	188
§ 10-6	结构推断	191
§ 10-7	电子计算机在质谱解释中的应用	196
§ 10-8	离子动能谱及其有关技术	205
第十一章	定量分析	220
§ 11-1	气体混合物分析	220
§ 11-2	类型分析	230
§ 11-3	气相色谱-质谱联用法	232
§ 11-4	直接进样分析法	242
§ 11-5	同位素稀释法	245
§ 11-6	火花源质谱法	249
第十二章	质谱分析测试的其他方法	264
§ 12-1	原子质量精确测定法	264
§ 12-2	电离电位与出现电位测定法	276
§ 12-3	表面分析法	290
§ 12-4	质谱检漏法	313
第十三章	质谱法的应用	330
§ 13-1	在物理学中的应用	330
§ 13-2	在化学中的应用	344
§ 13-3	在地学中的应用	353
§ 13-4	在生物学、医学中的应用	370
§ 13-5	在农业科学中的应用	384
§ 13-6	在工业生产中的应用	393
§ 13-7	在环境科学中的应用	428
§ 13-8	其他应用	441

第七章 电离过程与质谱理论

§ 7-1 电子轰击电离过程

利用电子轰击型离子源进行质谱分析时，样品分子受到电子的轰击，可能经过一系列过程，生成各种离子。现用ABC代表一个多原子分子，按照电离现象来分类，其生成离子的基本过程有：

1. 电离



使基态分子失去一个电子成为单电荷正离子所需的最小能量，称为分子的第一电离电位。使基态单电荷正离子再失去一个电子成为双电荷正离子所需的最小能量，称为分子的第二电离电位。其余类推。

多数分子的第一电离电位为7~15电子伏。例如CH₄和UF₆分别为12.98和15.0电子伏。入射电子的能量只要高于第一电离电位，就可使中性分子按式(7-1)发生一次电离，放出一个电子，成为单电荷正离子。这种离子称为分子离子。

如果入射电子的能量较大，而样品分子的结构又比较稳定，这时可发生二次电离，生成一定数量的双电荷正离子。此外，有些小分子还可生成少量的三电荷正离子。这些具有两个或更多个电荷的离子统称为多电荷离子。

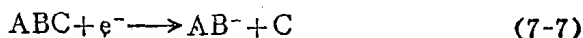
2. 碎裂

按式(7-1)发生一次电离的结果，入射的能量除了消耗

能量接近于零电子伏的电子可被中性分子俘获。这个过程是一个共振过程。处于激发态的负分子离子如果不因辐射或碰撞而降低能量，将按一定的几率把电子逐出。

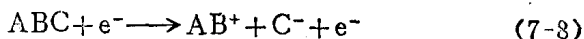
在质谱计常规操作条件下，入射电子的平均能量达数十电子伏，其中能量接近于零电子伏的电子的含量很少，所以 ABC^- 是罕见的。但在某些场合，由于分子电离或电子束撞击电极表面，有可能生成一定数量的能量很低的电子，致使电子亲合势较高的化合物出现显著的负分子离子的质谱峰^[2]。

5. 离解共振俘获



这个过程一般发生在电子能量为0~15电子伏的范围内。电子能量越低，对于生成负分子离子的共振俘获过程越有利；能量较高时，将有足够内能使键断裂生，成负碎片离子。

6. 生成离子偶



生成离子偶的过程是非共振过程。入射电子不被分子所俘获，它向分子提供能量后又带走一部分过剩能量。在这种情况下，只要能量高于特定过程的能阈(约10电子伏)，就有可能生成离子偶。

综上所述，离子的生成过程依赖于电子的能量和样品分子的结构特性。目前大多数质谱计的分析数据取自正离子，电子束能量选用50~100电子伏。在此能量范围内，分子离子、碎片离子、离子—分子反应生成的离子和多电荷离子的绝对量略微随电子能量的变化而变化，但它们的相对量基本保持不变，由此构成一张仅依赖于样品分子结构特性的特征质谱图。

§ 7-2 夫兰克-康登原理

夫兰克-康登(Franck-Condon)原理可用来说明电子轰击电离过程。

以双原子分子AB为例。图7-1下部为分子的势能曲线，上部为分子离子的势能曲线。在一般情况下(无外界扰动)，分子处于电子基态的振动能级 $v''=0$ 的几率最大。当受到电子轰击时，分子中电子能级由下能态跃迁到上能态，以致一个

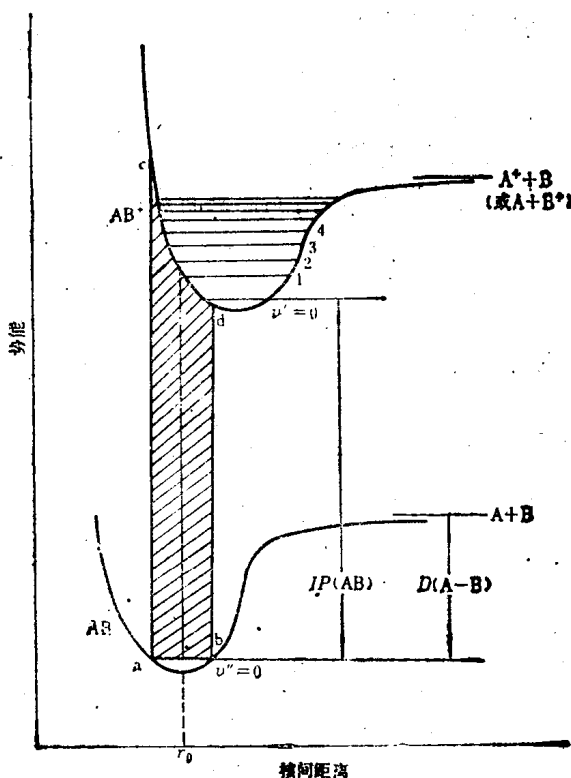


图7-1 夫兰克-康登原理图

电子离开分子而形成正离子 AB^+ 。图中 $IP(AB)$ 定义为分子 AB 的第一电离电位， $D(A-B)$ 表示使分子中化学键断裂而形成中性原子 A 和 B 所需能量即离解能。

设以能量为50电子伏的慢电子轰击分子，即电子动能 $mv^2/2=50 \times 1.6 \times 10^{-18}$ 焦耳，其中电子质量 $m=9.1 \times 10^{-28}$ 克，故电子运动速度 $v=4.2 \times 10^8$ 厘米/秒。又设分子的直径为 10^{-7} 厘米，则电子通过分子的时间为 2.4×10^{-16} 秒，远比分子中键的振动周期($10^{-13} \sim 10^{-14}$ 秒)短得多。由此可见，这些慢电子轰击分子而引起分子中电子的能级跃迁，其过程是十分快速的。

夫兰克和康登认为：核外电子的跃迁过程如此迅速，以致跃迁后的电子状态虽有改变，但核的运动在这样短的时间内来不及跟上，因而保持原来的核间距离和振动速度。这样，对于图7-1所示例子而言，可以由下部势能曲线的振动基态 $v''=0$ 的 a 、 b 两点出发，各作垂直线，与上部势能曲线交于 c 、 d 点，即电子跃迁垂直地发生在 $abcd$ 所包含的斜线区域。这个区域称为夫兰克-康登区。不难想象，从下部势能曲线最低点发生垂直跃迁的几率最大，因为当 $v''=0$ 时，分子在 $r=r_0$ 点的时间最长。

现在我们利用夫兰克-康登原理来讨论有关电离现象，仍以双原子分子为例，可能出现如图7-2(A)、(B)、(C)所示的三种典型情况：

在图(A)中，上、下势能曲线的最低点位置相近。当分子电离失去一个非成键电子时，可能出现这种情况。这时从 $v''=0$ 跃迁到 $v'=0$ 即 $0-0$ 跃迁的几率最大，从 $v''=0$ 到 $v'=1$ 、 2 ($0-1$ 、 $0-2$)等等跃迁的几率依次降低，如图(D)所示。这些跃迁的能量超过 E_1 线并且等于或略大于第一电离电位 IP ，因

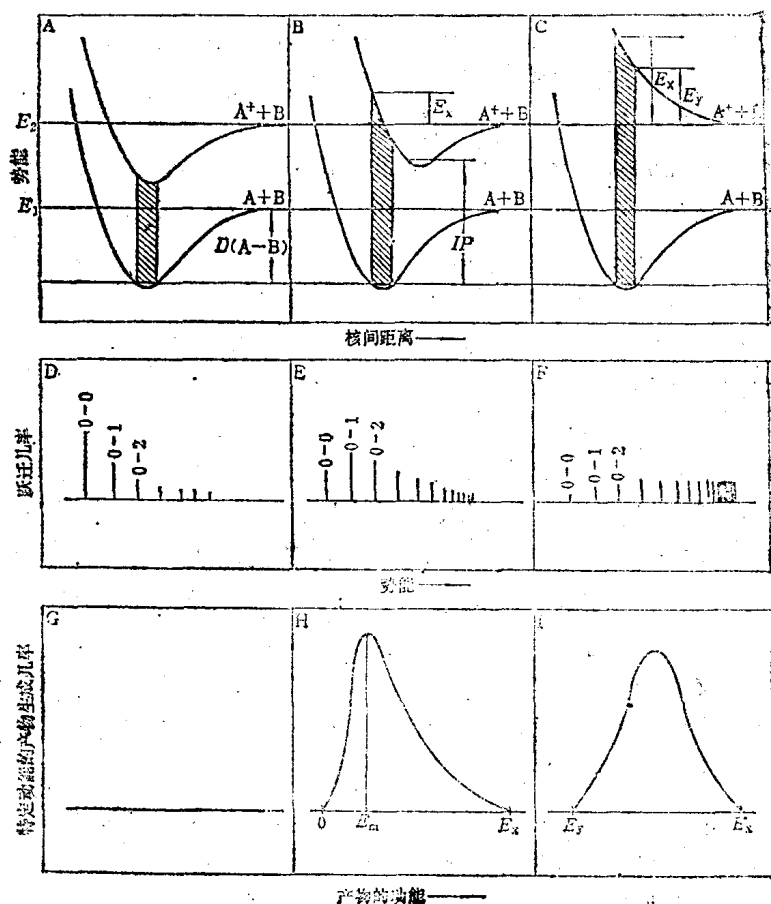


图7-2 夫兰克-康登原理对势能曲线、跃迁几率和动能分布的说明

而使分子电离，形成分子离子 AB^+ 。这些离子处在第一电离态的电子基态，其中小部分为振动激发态。由于跃迁的能量不超过 E_2 线，未能进一步分解成为碎片离子 A^+ （或 B^+ ），体

现了图(G)所示的分解几率为零。

设上部势能曲线最低点的位置略向右方偏移,例如处于图(A)和图(B)两种情况的中点。这时0-0跃迁几率不是最大,如图(E)。由此生成的分子离子将有较大的几率处于振动激发态。

在图(B)中,上、下势能曲线最低点位置明显不同。当分子电离失去一个成键电子时,可能出现这种情况。这时有较大的几率跃迁到更高的振动能级,并且有一部分跃迁的能量进入能量变化的连续区域。这些跃迁的几率比较相近,如图(F)所示。这样不仅可能生成稳定的处于振动激发态的 AB^+ 离子,而且有一定几率可进一步分解成为 A^+ (或 B^+)。碎片的动能处在0至 E_2 范围内,其中动能为 E_m 的几率最大,如图(H)。

在图(C)中,上部势能曲线高而平浅,垂直跃迁的能量超过 E_2 线并且全部落在能量连续区域,导致分子电离后全部分解。碎片的动能介于 E_1 和 E_2 之间,其分布如图(I)所示。

夫兰克-康登原理还可以解释负离子的生成。图7-3(a)表示共振俘获过程,由于两条势能曲线相交,在一定条件下可实现相互过渡。当中性分子AB俘获一个低能电子后,处于激发态的负分子离子 AB^- 可能辐射过剩能量而趋于稳定,也可能把俘获的电子逐出。图7-3(b)表示离解共振俘获的过程,跃迁到能量较高的 AB^- 排斥态而离解。图7-3(c)表示生成离子偶的过程,分子(尤其是极性分子)在一定能量的电子(或光子、 α 粒子等)的轰击下,有可能跃迁到排斥态而离解成为 A^+ 和 B^- 。

原则上说,不论正离子或负离子的生成过程,如果我们能够计算电子跃迁到每一电子态和每一振动态的几率,就可

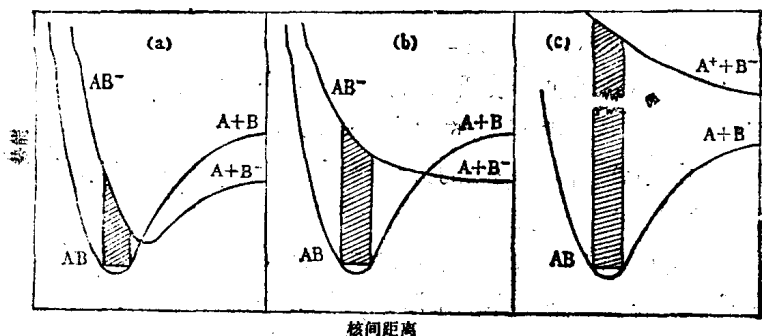


图7-3 负离子生成过程

(a) 共振俘获; (b) 离解共振俘获; (c) 生成离子偶

进一步确定分子离子和各种碎片离子的相对数量,从而定量地解释化合物的质谱。用量子力学的方法,有可能计算小分子的相对跃迁几率^[3,4]。但是目前还不可能对大分子进行这种计算,因为它存在大量未知构型的离子态和多维势能面。

§ 7-3 准平衡理论

1952年,罗森斯托克(Rosenstock)等创立准平衡理论,运用化学动力学的绝对反应速度理论的观点和统计方法,阐述大而非对称的多原子分子所产生的质谱。这一理论在实际应用过程中不断获得改进,成为质谱理论的最重要的组成部分。

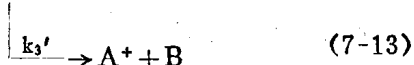
一、准平衡理论的基本论点

准平衡理论基于两个基本假设^[6]:

(1) 分子离子碎裂生成的所有碎片离子,可以看成是单分子分解过程的一系列竞争反应和连串反应的产物;

(2) 每一反应的速度常数,可按照绝对反应速度理论的适当形式进行计算。

例如分子离子 ABC^+ 有以下竞争反应和连串分解反应。



根据质谱计的几何尺寸和电压等参数，可确定上述反应所经历的时间。因此，只要计算各反应的速度常数 k ，就可求得各产物离子的产量，从而对各个质谱峰的相对强度作出定量解释。

大家知道，化学动力学的绝对反应速度理论的基本观点是：在反应物系从初态到终态的反应进程中，反应物分子先活化成为处在过渡态中的活化络合物分子，然后再分解成为产物分子；反应物与活化络合物一直处于热力学平衡；反应速度取决于活化络合物的浓度。对于单分子热分解反应来说，假如反应气体的压力不太低，则分子在相互碰撞过程中不断地发生活化和退活，有可能使活化络合物的生成速度远比它们分解为产物的速度快得多，从而使活化络合物的浓度始终维持在平衡浓度上。利用统计力学的方法，从分子的一些基本性质和反应温度出发，可以确定平衡常数，进而求得反应速度常数。

质谱计中离子的碎裂类似于一般的单分子热分解。两者都是由于存在过剩能量而导致化学键破裂，最有利的反应途径对能量的要求最低。主要差别在于，热分解的分子可因相互碰撞而活化或退活，其能量分布可用温度描述，而质谱计在高真空条件下操作，离子与其它粒子之间发生能量交换的

机会极少，在到达接收器之前若不分解，则其内能和角动量都可以独立保存。不言而喻，为了利用绝对反应速度理论的基本观点来讨论离子的碎裂行为，首先需要回答，在质谱计工作条件下，活化络合物和反应物之间能否达成热力学平衡？其平衡常数如何表述？

准平衡理论认为，当分子受到 50~100 电子伏的电子轰击后，最初的电离过程按夫兰克-康登原理以很快速度发生垂直跃迁，而分子离子的多余能量随即分布到各个自由度上。假设分解速度很慢，即离子在碎裂之前有足够的生存时间，那么它的多余能量就可以按随机的方式在所有自由度上分布。当某一个键集中了足以引起断裂的能量时，该键即破裂。在能量随机分布和键破裂时可能出现重排。在高真空条件下，上述所有过程都是在孤立的体系内发生的。

孤立体系的微观状态可以由该体系所处的特定量子态来描述。在具有大量自由度的体系中，其能量的分配方式很多，相应有许多可允许的量子态。这些量子态的一定分数相当于活化络合物。如果各能态之间的跃迁远比分解速度快得多，则分解过程不至于扰乱各种可允许量子态的“平衡性”。换句话说，活化络合物量子态的相对数量保持不变。这样，我们可认为活化络合物的量子态和反应物的量子态存在一个准平衡，并利用两者的态数的比例来表征它们之间的平衡常数。

罗森斯托克曾用一些实验事实来说明上述观点。例如在质谱图上发现亚稳离子，其寿命约 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 秒（见 § 10-5），远比核振动周期长得多，说明在分解之前有足够时间使能量随机分布。又如一些脂肪烃的 C—H 键数与总键数的比值很相近（例如丙烷和正丁烷分别为 0.8 和 0.77），但它们生成的 $(C_nH_{2n+1})^+$ 离子与总离子流强度的比值截然不同，说明

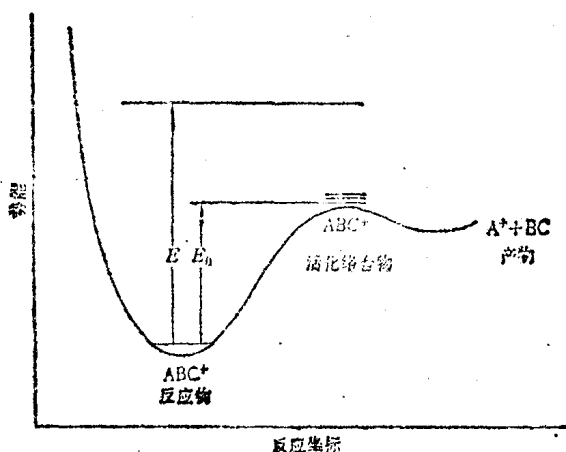
分子电离后的多余能量不是集中保留在丢失电子的轨道上，因而键断裂几率不取决于它被电离的几率。此外，一些理论计算表明，离子中存在大量的电子态，在一般离子源温度下，振动能远大于各电子态之间的能量差异。由此推想其大量势能面是相互交叉的，有可能通过交叉点发生无辐射跃迁，使能量迅速转移。

二、准平衡理论的速度方程式

根据绝对反应速度理论，可得出反应物系的势能函数沿反应坐标轴的变化，如图 7-4 所示。图中反应物离子 ABC^+ 具有内能 E 。当反应坐标上积累的能量足以克服活化络合物的势垒（活化能 E_0 ）时，则可发生分解。

设反应物和活化络合物的浓度分别为 $[ABC^+]$ 和 $[ABC^\ddagger]$ ，活化络合物通过势垒的频率为 ν ，则

$$\text{反应速度} = \frac{1}{2} [ABC^\ddagger] \nu \quad (7-14)$$



(图中 ABC^+ 应为 $ABC^\ddagger$)

图 7-4 反应物系势能沿反应坐标轴变化的情况

系数 $1/2$ 表示沿反应轴前进的几率 (后退的另一半将恢复初态而不变化)。

速度常数 k (内能 E 的函数) 指的是单位反应物浓度下的反应速度。由式 (7-14) 可写出

$$k(E) = \frac{1}{2} K_{\ast} v \quad (7-15)$$

式中 $K_{\ast}$ 代表活化络合物和反应物之间的平衡常数, 即

$$K_{\ast} = \frac{[ABC^{\ddagger}]}{[ABC]} \quad (7-16)$$

现在我们用量子态数目的比值代替上式的浓度比。根据统计力学的微正则系综原理, 对于一个具有大量自由度的孤立体系, 在能量为 E 和 $E+dE$ 的区间内, 其态数可用密度函数 $\rho(E)dE$ 表示, 其中 $\rho(E)$ 是给定能量 E 处单位能量范围内的态数, 称为态密度。这个能量区间的活化络合物具有活化能 E_0 , 沿反应坐标轴运动的平动能处在 E_t 和 E_t+dE_t 之间, 因此活化络合物的态数可表示为 $[\rho_{\ast}(E-E_0-E_t)dE\rho_t(E_t)dE_t]$, 其中 $\rho_t(E_t)$ 是沿反应轴的平动态密度。由此得到平衡常数

$$K_{\ast} = \frac{\rho_{\ast}(E-E_0-E_t)\rho_t(E_t)dEdE_t}{\rho(E)dE} \quad (7-17)$$

将上式代入式 (7-15), 并在平动能范围内积分, 得到速度常数

$$k(E) = \frac{\sigma}{2} \int_0^{E-E_0} \frac{\rho_{\ast}(E-E_0-E_t)\rho_t(E_t)v}{\rho(E)} dE_t \quad (7-18)$$

式中 σ 是对称性因子, 即具有相同活化络合物和相同活化能的反应数。