

质谱学方法与同位素分析

刘炳寰 等 编著

科学出版社

质谱学方法与同位素分析

刘炳寰 等 编著

内 容 简 介

本书是一本实用质谱学。全书共分两部分：第一部分简要地介绍质谱仪器、质谱学方法和质谱学的主要应用，并阐述了质谱学方法作为一种研究手段所具有的能力和特点；第二部分系统地介绍同位素质谱分析的实验技术和方法，包括一般实验方法、影响分析结果的各种因素，常规的及特殊的分析方法等。

本书可供同位素质谱分析人员及其他质谱工作者、大专院校有关专业师生及科技工作者参考。

质谱学方法与同位素分析

刘炳襄 等 编著

责任编辑 王昌泰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院开封印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年7月第一版 开本：787×1092 1/32

1983年7月第一次印刷 印张：11 1/4

印数：0001—4,050 字数：252,000

统一书号：13031·2302

本社书号：3148·13—3

定价：1.75元

前 言

本书试图从使用角度出发，着重介绍应用质谱学的研究方法和实验方法。全书内容可分为两部分。第一部分简要介绍质谱仪器、质谱学方法和质谱学的主要应用，并着重分析质谱学方法作为一种研究手段所具有的特点和能力，质谱学进入有关学科和技术领域的途径。第二部分系统介绍同位素分析的实验方法。

本书第一部分是引论性的，这样安排有两个目的：首先，希望为从事各种质谱工作的人员提供关于质谱学方法的基础知识，引起大家对质谱学方法的注意。虽然质谱学的应用专业性很强，但注意一下方法学上的一些共同特点，对作好工作还是很有帮助的。其次，希望为其他领域的科技工作者提供一本入门书，使他们了解质谱学方法的广泛用途。

第二部分介绍的同位素分析实验方法是质谱学技术的重要组成部分。从历史上看，同位素分析是质谱学的主要研究课题之一，虽然可以说这个问题现在已基本解决了，但是改进和提高的工作仍在继续进行，常规工作也是大量的。在这一部分，我们参考和整理了国内外有关工作，也总结了我们自己的一些经验。

鉴于从事质谱工作的人员来自多种专业，因此本书在叙述上尽量着重于物理概念和定性的描述，少用数学推导；对一些复杂问题，尽力作一些言简意明的概括；为了减少冗长的文字解释，有些地方列出了一些图表。

质谱学应用面很广，限于我们水平，书内片面和错误之处

一定很多, 恳请读者批评指正。

本书编著工作主要由刘炳寰完成, 邓中国、赵墨田、胡兆民、王仕镛、车宗伶、傅淑纯、孙光宇和李华璋等参加了部分工作。

北京第五研究所六室、冶金部有色金属研究院 501 室、北京大学化学系质谱分析实验室, 以及肖伦先生、华明达、丛浦珠、毛存孝和蒋祥玉等同志曾对本书的内容提过宝贵意见, 在此谨致谢意。

目 录

第一章 质谱仪器	(1)
一、离子源	(2)
1. 几种常用的电离方法	(2)
2. 几种发展中的电离方法	(7)
3. 离子的引出、加速和聚焦	(14)
4. 各种离子源的比较	(16)
二、质量分析器	(19)
1. 磁场偏转——空间位置的展开	(20)
2. 飞行时间——时间先后的展开	(24)
3. 直流-高频四极场——质量“滤过”	(26)
4. 几种常见场型	(29)
三、离子检测器	(31)
1. 法拉第筒	(31)
2. 照相板	(32)
3. 二次电子倍增器	(33)
4. 离子-电子-闪烁检测器	(35)
四、进样装置	(36)
1. 气体(蒸气)外部进样	(36)
2. 固体、液体探针式进样	(38)
3. 组件式进样	(39)
五、质谱仪器的主要参数	(40)
1. 质量范围	(40)
2. 分辨本领	(40)
3. 灵敏度	(48)

4. 峰形	(44)
5. 精密度和准确度	(47)
六、应用与仪器选型	(48)
1. 整机选型	(48)
2. 部件组合	(48)
第二章 质谱学方法	(50)
一、质谱学方法的提出及其含义	(50)
1. 质谱学的特点	(50)
2. 研究方法学的意义	(50)
3. 质谱学方法的含义	(51)
二、理想分析过程的五个环节	(51)
1. 样品准备	(51)
2. 电离过程	(62)
3. 束流的出射	(67)
4. 束流的接收检测	(72)
5. 数据处理	(72)
三、分析过程的延伸与扩展	(73)
1. 色谱-质谱联用	(73)
2. 附有反应器的电离过程	(77)
3. 激光束的引入	(83)
4. 质谱仪器的级联	(86)
5. 复合质谱装置	(92)
6. 特殊知识与质谱信息的结合	(98)
四、基本功用	(100)
1. 关于质谱学方法的示意图解	(100)
2. 能够提供的信息	(101)
3. 进入各学科的途径	(102)
4. 方法的局限性	(103)
第三章 质谱学的应用	(104)
一、原子质量精测	(104)

1. 有关术语·····	(104)
2. 基本方法·····	(106)
3. 高分辨质谱仪器·····	(107)
4. 峰匹配技术·····	(109)
5. 原子质量精测的意义·····	(112)
二、火花源杂质分析·····	(113)
1. 基本方法·····	(113)
2. 电极技术·····	(115)
3. 特征谱线·····	(117)
4. 照相板检测·····	(118)
5. 电检测·····	(119)
6. 灵敏度校正·····	(121)
7. 杂质含量的计算·····	(122)
三、有机质谱分析·····	(126)
1. 方法概述·····	(126)
2. 分子量测定·····	(127)
3. 定量分析·····	(132)
4. 结构分析·····	(135)
四、稳定同位素标记物质的检测·····	(138)
1. 同位素标记方法的基础·····	(138)
2. 稳定同位素标记及其特点·····	(139)
3. 标记物质用作定量分析的内标·····	(140)
4. 标记物质用于过程的示踪·····	(140)
5. 放射性与稳定同位素双标记·····	(141)
6. 标记化合物的标记比度和位置的测定·····	(141)
五、同位素分析·····	(144)
1. 发展简史·····	(145)
2. 基本方法·····	(146)
3. 技术特点·····	(146)
4. 主要应用·····	(147)

第四章 同位素分析的一般实验方法	(150)
一、工作方案	(150)
1. 离子源类型	(150)
2. 分析化合物	(151)
3. 离子流检测方式	(154)
4. 质谱扫描方式	(154)
二、离子源的使用	(159)
1. 电子轰击源的使用	(159)
2. 表面电离源的使用	(160)
3. 涂样工艺	(165)
三、预备实验	(168)
1. 识谱和选峰	(168)
2. 获得稳定离子流的条件	(169)
3. 注意离子流比值的变化	(170)
4. 规程化与监控参数	(171)
四、辅助实验手段	(172)
1. 真空烘烤	(172)
2. 一般维护要点	(173)
3. 离子源的解体清洁	(173)
4. “干”式清洁	(174)
五、仪器和方法的校准	(176)
1. 同位素丰度的相对测量和绝对测量	(176)
2. 分析误差的分类	(177)
3. 校准过程	(177)
4. 同位素基准物质	(181)
5. $K_{\text{校}}-R$ 曲线	(184)
六、标准样品和仪器的日常监测	(185)
1. 标准样品	(185)
2. 仪器的日常监测	(185)
3. 标准样品在分析中的运用	(186)

七、测定值的处理	(188)
1. 常用术语	(188)
2. 插值问题	(192)
3. 测定值的舍弃	(194)
第五章 同位素分析中的几类问题	(197)
一、分馏效应	(197)
1. 固体分析中的分馏效应	(198)
2. 一个单带离子发射模型	(199)
3. 样品蒸发过程的分馏模型	(204)
4. 气体分析中的分馏效应	(210)
5. 克服分馏效应的方法	(214)
6. 多比值同位素稀释法校正分馏效应	(215)
二、记忆效应	(220)
1. 记忆的起因	(220)
2. 记忆因子	(221)
3. 克服记忆效应的方法	(222)
三、叠加峰问题	(225)
1. 本底峰	(226)
2. 空白值、杂质峰	(227)
3. 同位素贡献的叠加峰	(229)
4. 一个扣除实例	(231)
四、强峰拖尾	(233)
1. 拖尾的起因	(234)
2. 弹性散射的理论分析结果	(235)
3. 减小强峰拖尾的途径	(235)
五、辅助磁场效应	(237)
1. 辅助磁场效应的产生	(237)
2. 一个理论分析结果	(238)
3. 克服辅助磁场效应的方法	(239)
六、加速电压效应	(241)

1. 效应的解释——离子轨迹的计算结果	(241)
2. 克服加速电压效应的方法	(244)
七、二次电子倍增器的质量歧视效应	(245)
1. 离子-电子转换系数与离子质量的关系	(245)
2. 倍增器质量分歧效应的校正	(249)
第六章 同位素分析的几种情况	(251)
一、高准确度和高精密度分析	(251)
1. 几个事例	(252)
2. 精确分析方法的要点	(255)
3. 控制可重复的分馏进程	(256)
4. 减小“次间”数据发散	(261)
5. 减小离子流瞬间抖动的影响	(262)
二、极微样品分析	(266)
1. 几个事例	(266)
2. 影响分析灵敏度的因素	(270)
3. 惰性气体的静态分析和循环分析	(271)
4. 极微固体样品的表面电离	(276)
5. 溅射源分析	(280)
6. 仪器的传输效率和检测能力	(281)
7. 污染和本底问题	(282)
三、极低或高纯丰度的分析	(283)
1. 丰度灵敏度	(283)
2. 几个事例	(284)
3. 串列质谱计	(285)
4. 减速透镜	(290)
四、同位素稀释法	(292)
1. 方法的原理	(292)
2. 方法的特点	(294)
3. 误差传递和最佳稀释	(296)
4. 几个应用事例	(300)

附录	(308)
(一) 33 种元素的同位素分析摘要	(308)
(二) 不同气压范围的某些真空特性	(310)
(三) 元素的电离电位、电子亲合势、功函数和 熔点	(312)
(四) 质谱测定的元素同位素组成表	(315)
[国际化学协会 (IUPAC) 原子量委员会同位素组 成评价小组, 1977]	
参考文献	(331)
内容索引	(344)

第一章 质谱仪器

本章主要介绍质谱仪器的基本原理和使用特点。质谱仪器一般如图 1·1 所示,由离子源、分析器和接收检测器三个基本部件组成。首先把分析物质放在离子源内电离,形成具有一定能量的离子束,然后引入分析器内。由于离子质量和电荷比值(简称荷质比)的差异,离子在分析器内彼此分离开来。按照分析器类型的不同,离子的分离或者表现为空间轨迹不同,或者表现为飞行时间不同,或者表现为轨迹稳定与否。分离后的离子束强度由接收检测器测定。如用横坐标表示离子

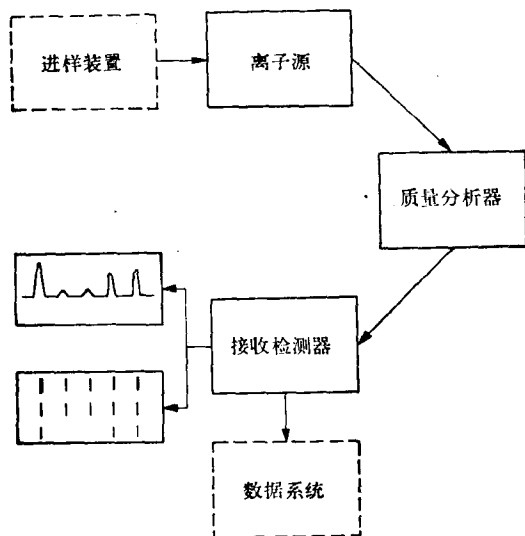


图 1·1 质谱仪器的框图

的荷质比, 纵坐标表示离子束强度, 我们就可以画出二维谱图, 这就是被电离物质的质谱。此外, 质谱仪器一般还配有下述辅助部件: 真空系统, 进样装置, 电源及控制线路, 数据处理系统等。

一、离 子 源

离子源的作用有两个方面: (1)使样品物质电离; (2)把离子引出、加速和聚焦。因此, 理想的离子源应具有这样一些特性: 电离效率高, 离子初始能量发散小, 束流聚焦好、传输效率高, 并且比较稳定, 质量歧视效应不显著等。

1. 几种常用的电离方法

(一) 电子轰击

将样品气体或样品的蒸气引入离子源内, 同时使用热阴极发射电子, 通过一个透镜系统将电子加速到一定的能量, 形成电子束¹⁾。然后用电子束轰击气体或蒸气。当电子的能量大于样品分子(或原子)的电离电位时, 有些分子可以因丢失电子而电离成正离子; 也可以因俘获电子而成负离子(见图 1·2)。

为了加长电子在电离区内的行程, 提高电离效率, 常常沿电子束方向加一辅助磁场(10^2 高斯), 以约束电子沿螺旋线轨迹前进, 这样可以大大增加电子和分子的碰撞机会。为了得到稳定离子流, 一般需要用适当方式稳定电子发射。

这种方法能够电离全部气体、挥发性化合物和金属蒸气, 而且离子初始能量发散较小、离子流稳定性最好。由于阴极

1) 在特殊情况下, 为了回避热阴极对样品气体的某些影响, 可以采用软 β 放射源, 经电子倍增器倍增来获得电子束^[1]。

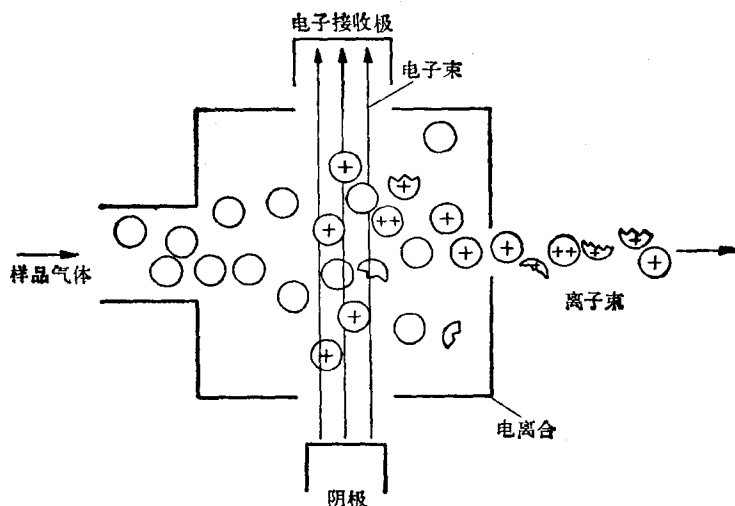


图 1·2 电子轰击电离

发射的电子能量有一定分布，其中一些电子的能量超过分子的电离电位，因此轰击复杂分子时，分子常解离成碎片离子。如果改变轰击电子的能量，在一定程度上可以控制碎片离子的数目和种类。电子能量较低时，分子离子生成的几率增加，电子能量较高(数百乃至千电子伏)时，可产生多电荷离子。

(二) 表面电离

把固体样品敷涂在高功函数的金属表面上，当金属表面温度足够高时，分析物质发生蒸发电离，这种现象称为表面电离^[1]。这时在飞离金属表面的粒子流中，除了中性粒子外，还有一定比例的正离子(见图 1·3)。在元素的情况下，表面电离由 Langmuir-Kingdon 公式描述^[2]：

- 1) 如果样品不是直接敷涂在金属表面上，而是令其蒸气与金属表面相碰，也发生同样现象。

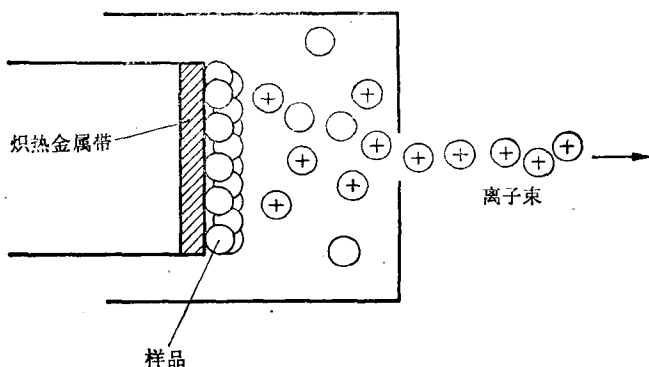


图 1-3 表面电离

$$\frac{N_+}{N_0} = \frac{g_+}{g_0} e^{-e(\phi - \omega)/kT},$$

式中 N_+ 是单位时间离开金属表面的正离子数目； N_0 是单位时间离开金属表面的中性粒子数目； g_+ 是粒子离开金属表面取离子状态的统计权重； g_0 是粒子离开金属表面取原子状态的统计权重； e 是电子电荷 (1.6×10^{-19} 库)； ϕ 是分析物质的电离电位(伏)； ω 是金属表面功函数(伏)； k 是玻耳兹曼常数 (8.61×10^{-5} 电子伏/K)； T 是绝对温度(K)。

由上式不难看出，电离程度取决于金属表面的功函数、分析物质的电离电位和温度。由于电离效率与金属表面的功函数有关，这种方法要选用铯、钨、钼等高功函数的金属作电离热表面。由于电离效率与分析物质的电离电位有关，这种方法最适合于碱金属、碱土金属、稀土和铜系等低电离电位的元素，其中对碱金属尤其有效。如果样品中含有几种元素，只有电离电位低的元素易电离，电离电位高的元素难以显著电离，因此表面电离有选择性，它可给出比较简明的质谱。由于电离效率与金属表面温度有关，通过控制工作温度，再利用电离

选择性,可在一定程度上减小叠加峰影响。

此外,这种方法还有如下一些特点:离子初始能量发散是很小的;全部离子都是单电荷离子;如分析物质具有较高电子亲合势(大于1伏)时,可得到负离子;不论正负离子,其离子流稳定性都较差。

还要补充提到的是,表面电离过程中常伴有热离子发射,两者很难分开。因此,在日常工作中人们常统称为“表面电离”、“热电离”、“表面热电离”等,没有在机制上认真加以区别。

(三)高频火花放电

在真空条件下,在两个电极间加上一定电压,改变极间电压数值时,极间电流 I_g 和极间电压 V_g 的关系如图 1.4 所示^[3]。曲线分三个区域:(1)随着 V_g 的增加出现可达毫安量级的预放电电流,这是预击穿区,这个区域对应的过程是可逆的。(2) V_g 继续增加到某一点,由于多种效应使荷电粒子

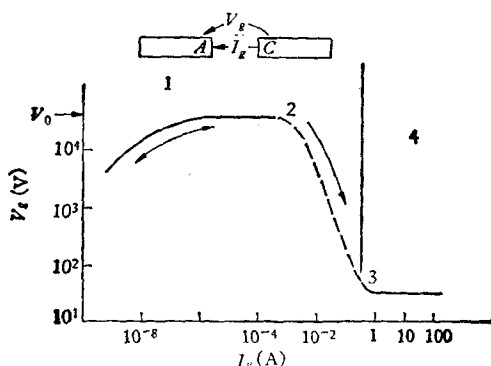


图 1.4 真空火花放电曲线^[3]

1——预击穿; 2——火花击穿; 3——分界; 4——弧放电。