



质谱技术丛书

无机质谱概论

赵墨田 曹永明 陈刚 姜山 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

质谱技术丛书

无机质谱概论

赵墨田 曹永明 陈刚 姜山 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

无机质谱概论/赵墨田, 曹永明, 陈刚, 姜山编著.
北京: 化学工业出版社, 2006.1

(质谱技术丛书)

ISBN 7-5025-8161-8

I. 无… II. ①赵…②曹…③陈…④姜… III. 无机
分析-质谱法 IV. O657.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 000295 号

质谱技术丛书

无机质谱概论

赵墨田 曹永明 陈刚 姜山 编著

责任编辑: 任惠敏

责任校对: 王素芹

封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 21 字数 383 千字

2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8161-8

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

丛书序

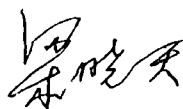
自 1912 年第一台质谱仪雏形诞生以来, 质谱技术已经历了近百年的发展历程。在这期间, 先后六次有 10 位从事质谱研究的学者荣获诺贝尔奖, 这反映了质谱技术对科学发展的重要贡献且备受关注。

在质谱技术发展初期, 它主要被用于同位素丰度的测定。到 20 世纪 40 年代, 质谱研究转向有机物的定性和定量分析, 并得到十分迅猛的发展。到 20 世纪 80 年代, 由于出现了生物大分子的离子化方法, 使质谱分析研究跨入生物大分子研究领域, 成为蛋白质组学及代谢组学的主要研究手段。在 20 世纪后期, 无机质谱也得到了长足的发展和更广泛的应用。目前质谱技术已在原子能、生物学、医药、化学、环境科学、食品科学、法医学、刑侦科学、化工、石油化学、地质学等十分宽广的领域中成为不可缺少的分析手段。随着质谱技术应用领域的不断扩大, 对人才的需求也急剧上升, 为此, 仅美国化学会每年都要举办 4~5 期各类质谱技术学习班, 各种质谱书刊大量涌现。

在 20 世纪后期, 我国经济开始腾飞, 这为我国科学技术的快速发展提供了良好的基础。伴随而来的就是对分析技术的迫切要求。在此大背景下, 迎来了我国质谱分析的大发展。近些年来我国每年购置质谱仪的数量急剧上升, 仅 2004 年一年已突破 600 台。与此同时, 一支规模颇大的质谱技术队伍也逐步形成。提高质谱工作者的素质, 以保证质谱仪器的使用水平和效率, 成了当务之急。

目前国内虽已出版了数种质谱专著或翻译本, 但还显得很稀缺, 尤其是缺少较系统全面、深入浅出地介绍关于质谱技术的基础性知识和前沿发展动态的通俗易懂读物。出版这套丛书就是为满足这些需要的一种尝试。

质谱技术丛书共分九分册: 赵墨田等的《无机质谱概论》, 黄达峰等的《同位素质谱技术与应用》, 刘虎生等的《电感耦合等离子体质谱技术与应用》, 王光辉、汪正范等的《有机质谱仪器》, 王光辉、熊少祥等的《有机质谱解析》, 盛龙生、苏焕华等的《色谱质谱联用技术》, 杨松成等的《有机质谱在生物医药中的应用》, 王维国等的《有机质谱在环境农业和法庭科学中的应用》, 苏焕华等的《有机质谱在石油化学中的应用》。这套丛书的编著者都是多年在质谱第一线辛勤耕耘的质谱专家, 有深厚的基础知识和丰富的实际经验, 出版这套丛书将为这一领域中的初学者提供完整的参考资料。知悉这套丛书即将出版, 我很高兴, 特书此序。



2005 年 7 月

前 言

无机质谱成为现代科学技术发展不可替代的工具是从研究元素的存在开始的，并伴随物质成分分析技术的发展而逐渐得到完善。20 世纪 50 年代后期，由于火花源质谱的发展，无机质谱在微量、痕量分析领域几乎与原子吸收光谱、中子活化分析占有同样重要的地位，为无机元素分析留下辉煌的一页。进入 20 世纪 70 年代，因为光谱技术和化学分析方法的发展，火花源质谱的缺点逐渐暴露，而新的质谱分析方法还在酝酿和发展过程中，无机质谱跟不上科学技术发展的步伐，曾经陷入低潮。

20 世纪 70 年代后期，特别是进入 80 年代后，材料学、精密机械、电真空和计算机等新兴学科和技术的发展，促进了高性能质谱仪器制造业的进步。激光探针质谱、电感耦合等离子体质谱、辉光放电质谱等新的无机质谱分析方法逐渐孕育、发展和成熟；与此同时，二次离子质谱和同位素稀释质谱在研究和应用过程中，采用了多种新技术和新工艺，方法的灵敏度、精密度有了显著改善。这些新、老方法的结合，促使无机质谱的测试对象不再局限于金属元素或无机成分分析，而是延伸到包括 H、C、O、N、S 和 P 等非金属元素及其化合物在内的元素周期表内几乎所有元素，形成了比较完善的分析方法和测试体系。

如今，通过常规分析、微区分析、表面-截面分析、深度剖析和元素的空间成像，无机质谱能够为相关学科的研究和发展提供物质的定性、定量，以及物体表面与深度的元素图像等多种信息，成为一种名副其实的、应用广泛的分析科学的重要分支。不但是传统的金属学、冶金学、材料科学、核科学、地质学、化学、生物学、医学和半导体等学科、专业的研究与应用中赖以发展的重要条件，也是表面科学、微电子技术和生物工程学等许多新兴学科研究与应用不可替代的测试方法。无疑，它在促进科学技术发展和国民经济高速增长的过程中具有举足轻重的地位。

20 世纪 60 年代中期，伴随着我国核工业的兴起，同位素稀释质谱首先被用于测量核燃料与核材料中的杂质元素，以及核反应过程中的裂变产额、核燃料损耗。进入 70 年代，由于 MS-702R 火花源质谱仪的引进和我国自行研制的同类仪器的批量生产，冶金部门、电子产品生产厂家、中国科学院和

一些建筑材料的研究单位先后建立了多家无机质谱实验室，为我国冶金工业、有色金属工业、电子、半导体工业和特种材料的研究和生产留下光辉的业绩。随着我国改革开放的不断深入和科学技术对外交流的发展，目前国内几乎包容了世界一切先进的无机质谱仪器。以这些仪器为基础所建立的分析方法保证了科学技术发展和国民经济建设过程中对分析测试的需求。因此，现在说我国无机质谱进入了蓬勃发展的时期，并非空穴来风。

本书内容可以划分为两部分：第一部分概括性地叙述了质谱法，特别是无机质谱法的起源、发展和完善过程，以及在近代自然科学发展历程中它所扮演的重要角色，力求给有兴趣接触本书的读者初赏质谱技术的辉煌；第二部分，也是本册书的主要部分，分别从实验和使用角度描述了辉光放电质谱、二次离子质谱、激光电离质谱、加速器质谱和同位素稀释质谱的基本原理、实验方法和主要应用。由于加速器对超痕量核素测量起着不可替代的作用（包括无机元素核素测量），也把它暂列其中。电感耦合等离子体质谱已经成为无机元素分析的主要方法，在《质谱技术丛书》中有专门一册，本册不再作为专题叙述。正如第一章所述，火花源质谱虽然曾在无机质谱的发展历史上留下光辉的业绩，鉴于目前国内外已经很少使用，笔者认为系统的总结和描述已无必要。

本册书的编著者一直从事质谱技术研究和应用，书中内容既是他们及其合作者多年工作历程的总结，又包罗了国内和国际同行的一些经验积累。其中赵墨田撰写第一章、第六章与第七章，陈刚撰写第二章，曹永明、方培源撰写第三章，曹永明、方培源、王铮撰写第四章，姜山撰写第五章，全部书稿由赵墨田审阅。鉴于编著者的水平有限，书中错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

赵墨田
2005年11月

质谱技术丛书

王光辉 主编
苏焕华 赵墨田 副主编

- | | |
|--------------------------|-----------------|
| 《无机质谱概论》 | 赵墨田 曹永明 陈刚 姜山 |
| 《同位素质谱技术与应用》 | 黄达峰 罗修泉 李喜斌 邓中国 |
| 《电感耦合等离子体质谱技术与应用》 | 刘虎生 邵宏翔 |
| 《有机质谱仪器》 | 王光辉 汪正范 苏焕华 |
| 《有机质谱解析》 | 王光辉 熊少祥 |
| 《色谱质谱联用技术》 | 盛龙生 苏焕华 郭丹滨 |
| 《有机质谱在生物医药中的应用》 | 杨松成等 |
| 《有机质谱在环境农业和法庭科学中的
应用》 | 王维国 李重九 李玉兰 徐建中 |
| 《有机质谱在石油化学中的应用》 | 苏焕华 姜乃皇 任冬苓 孙孚庆 |

内 容 提 要

本书内容分为两部分：第一部分概括性地叙述了质谱法，特别是无机质谱法的起源、发展和完善过程，以及在近代自然科学发展历程中它所扮演的重要角色，使读者得以简要了解质谱技术，并对无机质谱有全面概括地了解。第二部分，也是本册书的主要部分，分别从实验和使用角度描述了辉光放电质谱、二次离子质谱、激光微探针质谱、加速器质谱和同位素稀释质谱的基本原理、实验方法和主要应用。并在书末列出了国际最新的原子质量、原子量与同位素表等。

本书适宜从事无机质谱分析和借助于无机质谱方法进行科学研究的科技人员学习参考，也可作为大专院校相关专业师生的参考书。

目 录

第一章 无机质谱分析方法发展的历史背景	1
第一节 质谱仪器	1
一、分析器	1
二、离子源	4
第二节 分析方法	9
一、火花源质谱法	10
二、辉光放电质谱法	11
三、二次离子质谱法	12
四、电感耦合等离子体质谱法	14
五、同位素稀释质谱法	16
六、激光电离质谱法	17
七、共振电离质谱法	18
八、加速器质谱法	19
参考文献	19
第二章 辉光放电质谱法	22
第一节 引言	22
第二节 辉光放电基本原理	23
一、辉光放电	23
二、辉光放电的溅射和电离	24
三、辉光放电质谱	26
第三节 仪器	29
一、离子源	29
二、质量分析器	32
三、检测系统	34
第四节 辉光放电质谱分析及特点	35
一、样品制备与预处理	35
二、分析参数的选择与分析过程	36
三、半定量和定量分析	37

四、分析特点和性能比较	40
第五节 应用	42
一、金属及半导体材料分析	42
二、非导体材料分析	47
三、深度分析	49
参考文献	52
第三章 二次离子质谱法	54
第一节 引言	54
第二节 一次离子束	64
一、一次离子源	64
二、一次离子束光路	67
第三节 入射离子与样品的相互作用（二次离子发射机理）	72
一、溅射产额	72
二、二次离子产额	80
第四节 质谱仪与离子检测系统	84
一、质谱仪	84
二、离子信号检测系统	87
第五节 二次离子质谱仪	90
一、二次离子质谱仪的分类	90
二、IMS-6F 型二次离子质谱仪	93
三、样品	95
第六节 二次离子质谱法的功能	95
一、深度剖析	95
二、绝缘样品的分析	108
三、质谱分析——质量扫描	109
四、线扫描，二次离子质谱的横向线分析	110
五、微区分析	110
六、三维分析	112
第七节 二次离子质谱法的定量分析	112
第八节 二次离子质谱法的应用	118
一、质谱分析——大分子有机物的鉴别	118
二、深度剖析——IC 工艺的探索	120
三、线扫描分析——金属中杂质氢的检测	121
四、同位素分析——核燃料 ²³⁵ U 是否给周围环境带来放射性污染的 检测	122
五、二次离子图像分析——马口铁组分的三维分布	124

六、绝缘样品的分析——杂质在 SOI 材料中的分布	124
七、高深度分辨率分析——IC 工艺的浅结剖析	125
八、硅中痕量硼二次离子质谱定量分析的异常现象	126
参考文献	128

第四章 激光微探针质谱法

第一节 引言	130
第二节 激光束	132
一、激光辐射	132
二、谐振腔	133
三、调 Q (Q 开关) 技术	134
四、电光调制 Q	135
五、激光的聚焦	136
六、激光的倍频	137
第三节 激光与固体的相互作用	138
一、激光等离子体屏蔽概念	139
二、有机物和无机物的激光解析	140
第四节 仪器	141
第五节 激光微探针质谱法的应用	146
一、半导体器件表面及体内杂质的鉴定	147
二、各种材料微区沾污物的分析	149
三、在生物、医学领域的应用	151
参考文献	152

第五章 加速器质谱分析

第一节 加速器质谱分析原理	153
第二节 加速器质谱装置	155
一、离子源与注入器	155
二、加速器	156
三、高能分析器	156
四、粒子探测器	156
五、其他加速器的 AMS 装置	159
第三节 加速器质谱测量过程与定量方法	159
一、测量过程	159
二、定量方法	160
三、测量实例	160
第四节 应用研究	162
参考文献	164

第六章 同位素稀释质谱法	165
第一节 概论	165
第二节 同位素稀释质谱法原理	168
一、同位素稀释技术	168
二、最佳稀释比	170
三、方法的灵敏度	172
四、精密度、准确度和不确定度	173
五、方法的极限	189
第三节 实验方法	192
一、实验程序	192
二、稀释剂的选择	193
三、混合样品的制备	197
四、样品前处理	198
五、测量方法	204
第四节 方法特点	235
一、具有绝对测量性质	235
二、化学制样无需严格定量分离	236
三、灵敏度	236
四、精密度和不确定度	238
五、动态范围	238
第五节 测量值的溯源性	238
一、化学测量量值溯源的意义	238
二、化学测量的特殊性	239
三、探索实现化学测量量值溯源的途径	240
四、实现化学测量溯源的组织保障	242
五、同位素稀释质谱测量值的溯源	244
第六节 制约测量值不确定度的主要因素	244
一、稀释剂的选择和混合样品的制备	244
二、混合样品的最佳稀释比	245
三、混合样品的均匀性	246
四、实验过程的流程空白值	246
参考文献	255
第七章 同位素稀释质谱法的应用	257
第一节 在核科学中的应用	257
一、核燃料元素的准确测定	257
二、核燃料、核材料中敏感元素的测定	258

三、核反应堆辐照元件燃耗测定	260
四、裂变产额测定中的裂变数测量	262
五、裂变产额的测量	263
六、测量技术	264
第二节 在地学中的应用	264
一、在同位素地质年代学中的应用	265
二、在同位素地球化学中的应用	270
第三节 在环境科学中的应用	272
一、大气成分分析	272
二、水成分分析	273
三、其他环境样品分析	276
第四节 在生命科学中的应用	278
一、生物样品痕量元素测定	278
二、稳定同位素示踪中的应用	280
第五节 高纯物质分析	285
第六节 在化学计量中的应用	286
一、基、标准物质研制过程中的定值	287
二、在化学量值溯源性研究中的应用	290
参考文献	293

附录	296
I 国际同位素与原子量委员会 2005 年公布的元素原子量	296
II 原子质量表	299
III 元素同位素组成 (2001 年)	305
IV 质量干扰	313
V 天然同位素及同量异位素 (近似值)	316

符号表	321
------------------	-----

第一章 无机质谱分析方法发展的历史背景

无机质谱分析的理论和方法经过近一个世纪的发展，现在已经比较成熟。无机质谱的内容早已延伸到无机化学、地质学、核科学、材料科学、环境科学和生命科学等领域^[1,2]。通常认为，无机质谱分析方法的研究对象是无机元素及其化合物、衍生物。然而，由于无机质谱仪器制造业的发展、无机质谱仪性能的提高和分析方法的完善，有些有机元素及其化合物的离子也能用无机质谱鉴别。因此，无机质谱的内容极其丰富，涉及的面也非常广泛。下面从历史的角度，通过对质谱仪器（mass spectrometer）的质量分析器、离子源进行初浅的讨论，对无机质谱分析方法进行简单的概述，试图给接触该书的读者一个粗浅的印象。

第一节 质谱仪器

一、分析器

质谱学起源于 20 世纪初期。著名的英国物理学家汤姆逊（J. J. Thomson）在 1913 年前后采用一台简陋的抛物线装置研究“正电”射线，并由此发现了氦同位素的存在，凭借他的敏感知觉，意识到这一方法对分析化学的重要意义^[3]。因此，在并非有意之中诞生了质谱法。这台抛物线装置也被后人认为是历史上第一台质谱仪器。从此开创了通过建造不同类型质谱仪（或质谱仪）研究元素的同位素组成及其原子质量精测的发展历程，也促进了质谱学的诞生和发展。

质谱仪器的分析器（mass analyzer）是质谱仪器的重要组成部分，也有人把它形容为一个人的心脏。质谱仪器的主要性能指标，如质量色散、分辨本领、丰度灵敏度直接依赖于分析器，它也是制约灵敏度和系统稳定性的主要部件。因此，分析器和离子源的研制、改进及发展就是一部质谱仪器的发展史。

如上所述，自 19 世纪初开始的大约 20 多年间，质谱仪器的发展，主要是单聚焦的磁式分析器，并围绕提高质谱仪器的分辨本领而不断发展。首先应该提起的是英国物理学家阿斯顿（Aston），他出色地继承了汤姆逊（Thomson）所开创的质谱学发展成就，设计了具有速度聚焦的磁分析器，分辨本领达到 130^[4]。阿斯顿利用这台及其后来改进型的质谱仪进行了一系列开创性的工作。首先，他确

认了汤姆逊发现的氖的两个稳定同位素, 即 ^{20}Ne , ^{22}Ne 的存在。同时, 通过测量氯的两种同位素丰度, 计算氯的原子量。成功地解释了当时用化学法测量的氯原子量不靠近整数的原因。此后, 他又测量了数十种元素同位素的自然丰度。由于阿斯顿用质谱法测量同位素丰度的杰出贡献, 他率先用质谱分析方法敲开了诺贝尔化学奖的大门, 荣获了 1922 年诺贝尔化学奖。几乎在同一时期, 加拿大人德姆颇斯特 (Dempster) 也在进行着类似的研究, 与汤姆逊的工作不同的是他所建立的质谱仪器使用半圆形的均匀磁场, 具有方向聚焦性质, 分辨本领达到 100。德姆颇斯特利用他所建立的仪器开展了与汤姆逊类似的开创性研究工作, 发现并测量了一些元素的同位素。

此后, 无论是方向聚焦分析器, 还是速度聚焦分析器, 经过阿斯顿及其同行的多次改进, 分辨本领有了明显的提高。分辨本领的改进减少了离子传输过程中的损失, 提到了同位素分析的灵敏度和测量精度, 满足了当时同位素丰度和原子质量精测的需求。但是, 单聚焦分析器的缺陷是不可忽视的。事实上, 当时人们对方向聚焦发散的离子是借助一组或两组狭窄的准直缝隙来抑制; 而对速度聚焦分析器中能量分散的离子, 往往采用在分析管道末端增加能量过滤器的方法来阻挡损失能量的离子, 借以提高分析器的分辨本领。然而, 实施这些措施提高的分辨本领是以灵敏度的损失为代价而换取的。为了既能提高分析器的分辨本领, 又不损失灵敏度, 质谱专家们发现: 可以借助当时离子光学理论方面的成就, 对同一台质谱仪器实现方向和速度双聚焦。从而弥补了方向、能量发散离子的损失, 使其重新得到聚焦, 增加离子束的强度, 这样既提高了灵敏度, 又提高了仪器的分辨本领。

第一台双聚焦仪器由 Dempster 于 1935 年建造; 一年后, Bainbridge & Jordan 建造了第二台。几乎在同一时期, Mattauch 研制了一台性能更加完善的双聚焦质谱仪, 这台仪器具有特殊的离子光学系统, 能够为分析管道内所有离子提供的双聚焦, 并把全部质谱同时记录在平面型的照相干板上。该分析器与火花放电电离离子源相结合, 成为后来无机成分分析的主要工具, 即火花源质谱仪的雏形^[4]。火花源质谱仪在当时是超纯物质和痕量杂质测量不可替代的工具, 在相当一段时间内, 有效的配合新兴材料的研制, 对冶金、电子、半导体工业的发展起了催化剂的作用。然而, 当时 Mattauch 等人建造的双聚焦质谱仪的磁分析器采用的是 Dempster 设计的具有 180° 偏转方向聚焦的分析器。在这种分析器中, 分辨本领依赖于离子运动轨迹的曲率半径, 有限的磁铁体积直接制约分辨本领的提高。因此, Nier 在 1940 年采用 60° 楔形磁铁, 建造了具有 60° 偏转方向的扇形磁质谱仪^[5]。该仪器与前者相比, 在具有相同聚焦性能的条件下, 体积小, 重量轻, 被多家实验室和仪器厂商所采纳。作为一名物理学家, Nier 运用质谱技术, 不但对自然界稳定同位素研究做出了重要贡献, 也是同位素地球化学和同位素宇宙学研究的前驱; 他通过对真空系统和电子学的改进, 并结合离子能量发散小的 Nier 型的电子轰击离子源, 使得质谱仪的分辨本领进一步提高。

自 19 世纪 50 年代初开始, 质谱仪器质量分析器的进一步改进, 主要是为了适应有机化学分析任务的需求。由于化学工业和石油工业的发展, 众多的课题依赖于有机元素及其化合物、衍生物的精确分析来解决。当时已有的色谱、红外光谱等分析方法不能满足日益增多分析任务的需要。质谱分析方法在同位素分析中的成功应用, 给人们在有机化学中采用质谱技术提供了借鉴。众所周知, 有机物质种类多、结构复杂, 同类物质的质量数彼此相互接近, 电离后产生的谱线难以鉴别。因此, 有机物的成分分析完全不同于同位素和无机物分析, 它要求仪器的分辨本领高, 动态范围宽, 扫描速度快。显然, 单纯具有磁分析器的质谱仪器很难满足当时的分析任务需求。

自 1953 年至 1955 年间, 由 W. Paul 和 H. Steinwedel 等^[6]开发的四极质谱仪的分析器采用了四极杆“滤质器”。在这种仪器里, 沿轴向进入四极电场的离子束, 受射频电场的作用, 离子在垂直于轴向的方向发生震动, 振幅与质量成比例, 只有具有某种质荷比的离子沿轴向通过四极电场到达接收器, 而其余质/荷比的离子在四极场运动中, 将逐渐加大振幅, 离开四极场而不能到达接收器。因此, 通过直流和射频电场的改变和选择, 进行特定质/荷比的选择, 即进行质量扫描。这种非磁性质谱仪具有一系列显著优点。体积小、重量轻, 扫描速度快, 响应时间短, 不存在聚焦和色散等复杂问题, 可进行快速质量扫描和成分分析。事实上, 四极质谱仪与气相色谱联合, 组成的色-质联用仪器 (GC-MS) 成为后来化工、生化、药物、环境和食品分析的不可替代的工具; 由两台或三台四极质谱仪组合成的串列质谱仪是分子动力学研究的主要仪器设备。由于四极质量分析器有上述优点和辉煌的业绩, 20 世纪 80 年代研制的辉光放电质谱仪 (GDMS) 和电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 等无机固体质谱仪器也首选四极杆“滤质器”作为质量分析器。这些仪器的诞生和使用, 为无机元素和无机成分分析开辟了新的途径, 把无机质谱分析法推向更高水平^[7~10]。

应该提到的另一种能够用于固体成分分析的动态质量分析器是飞行时间分析器 (TOF)。它的工作原理比较简单, 即受同一电脉冲激发的离子, 具有相同的能量。当这些离子通过无场真空区时, 按照动力学原理, 飞行速度与其质量的平方根成反比。不同质量的离子从离子源抵达接收器的时间不同, 因此, 可以根据抵达接收器的时间对离子进行排序和测量。早期从事飞行时间分析器研究的是 W. R. Smythe 及其同事, 他们建造的飞行时间质谱仪是历史上第一台动态质谱仪器^[10]。随着脉冲技术的改进和制作工艺的提高, Cameron 和 Eggers^[11]实现了直线脉冲飞行时间实验, W. C. Wiley 等完成了现代商品飞行时间质谱仪的雏形。如今, 飞行时间分析器的分辨本领已从最初的不足 100 上升到目前的几千乃至上万。飞行时间分析器与激光电离离子源相结合构成的飞行时间质谱仪 (TOF), 因结构简单, 体积小、重量轻, 机械调整相对比较容易。仪器的性能主要受电参数控制, 具有干扰少, 便于操作, 能快速扫描等优点, 可用于瞬间监控, 能够在短时间内扫描全部质谱, 适合于原子/分子反应过程研究和相应的分析工作。

在漫长的质量分析器发展历程中, 串联分析器在质谱仪器的发展历史上和当前的分析工作中所起的角色是不可替代的。20 世纪 60~70 年代, 两级串联质谱仪作为高丰度灵敏度测量的主要工具, 在欧美国家主要的同位素质谱实验室广为使用。通常由两个相同的磁分析器串联而成, 根据在串联分析器的离子偏转轨迹不同, 可分为 C 形结构或 S 形结构。这种类型的分析器能有效地阻止强离子束在分析管道传输过程中与管道内残存气体发生弹性或非弹性碰撞生成的散射中性或带电粒子进入接收器, 并因此提高了丰度灵敏度。在两个串联磁分析器的后面再加上一个静电分析器 (或能量过滤器), 或在两个磁分析器中间加一个静电分析器, 组成的三级串联质谱仪进一步改善了仪器的丰度灵敏度^[12,13]。此后, 为了适应超纯同位素和低丰度同位素测量工作的需要, 有人设计和建造了四级串联分析器, 它实际是两台磁-电双聚焦串联分析器的再次联合, 具有更好的方向和能量聚焦特性, 兼有排除弹性或非弹性散射粒子的功能, 进一步提高了仪器的丰度灵敏度^[14]。但由于这种设备大而复杂, 造价昂贵, 操作使用技术要求高, 所以近来人们宁愿选择磁-静电分析器, 再借助超高真空技术来实现无机元素高丰度灵敏度分析。

近 20 年来, 因有机分析工作的需要, 特别是生物、药物和环境分析工作要求的特殊性, 由两级或多级四极杆组合建造的四级式串联质谱仪^[15]及磁-电-四级或电-磁-四级等多种混合形式的串联质谱仪已经商品化^[16], 这些设备既有双聚焦分析器的功能, 又能发挥四级杆的快速扫描的功能, 尤其适应有机物分析和原子-分子的离子反应研究工作的要求。

二、离子源

离子源 (ion source) 是质谱仪器的核心, 离子源的主要功能是把中性的原子 (或分子) 电离成离子, 并形成具有一定能量的离子束。质谱仪器的灵敏度主要由离子源和探测器决定。评价离子源优劣的主要根据是:

① 一台好的离子源必定是原子 (或分子) / 原子离子 (或分子离子) 的转换效率高, 即具有高的电离效率;

② 所产生的离子能量均匀、发散小, 离子流稳定;

③ 结构相对简单, 便于清洗, “记忆效应” 低;

④ 离子光学系统设计合理, 聚焦性能强, 离子传输效率高;

⑤ 所需样品的制备技术简单, 容易操作等。

事实上, 自 20 世纪初期, 第一台质谱仪器诞生以来的 80 多年间, 质谱仪器的离子源不下 10 余种, 每种源的性能都有其特定的优点和不足, 这些离子源与质量分析器的相互结合和使用, 基本满足了质谱测量工作的需要, 也促进了质谱技术应用范围的扩展。换句话说, 质谱技术在分析领域中的广泛利用, 特别是在分析化学中发挥的作用, 毋庸置疑, 是与离子源的研究、制作和使用密切相关的。因此, 简单回顾离子源的发展史, 即能够了解质谱技术成就的全貌。

1. 电子轰击型离子源