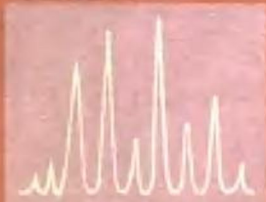


季欧 编



上 册

质谱分析法

原子能出版社

质 谱 分 析 法

上 册

季 欧 编

原 子 能 出 版 社

内 容 简 介

本书对质谱分析法作了较通俗和全面的介绍，分上下两册出版。

上册介绍质谱仪器的工作原理、结构与性能。内容共分六章：第一章绪论，对质谱法作了概括介绍；第二章离子源，讨论产生离子的方法，介绍各种结构的离子源；第三章至第五章分别介绍采用单聚焦型、双聚焦型和动态类型质量分析器的质谱仪器；第六章介绍各种实用的离子检测器。

下册介绍离子类型与质谱理论、取样技术、质谱分析方法，以及质谱法的应用。

本书可供原子能、石油、化工、地质、冶金、电子、医药、农业、物理学、化学、生物学、环境科学、真空技术及其他科学技术领域中从事质谱分析工作的工人、科技人员及有关大专院校的师生参考。

质 谱 分 析 法

上 册

季 欧 编

原子能出版社出版

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

(限国内发行)

☆

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ ·印张 $8^{10/16}$ ·字数 192 千字

1978 年 11 月北京第一版·1978 年 11 月北京第一次印刷

统一书号：15175·134

定 价：0.82 元

前 言

我国质谱分析工作是在大跃进期间开展起来的。近二十年来,在毛主席无产阶级革命路线指引下,这一工作不断发展,无论在质谱仪器研制或在质谱分析应用方面,都有显著进展,为社会主义建设事业作出了一定的贡献。目前,质谱法已在原子能、石油、化工、冶金、地质、电子、医药等工业生产部门,农业科学研究以及环境污染测定诸方面获得应用。

在贯彻抓纲治国的战略决策、实现国民经济新跃进的大好形势下,为了普及与提高质谱分析技术,使它更好地为实现四个现代化服务,有必要加速质谱技术的交流工作。本书的编写即是在这方面的一个尝试。

本书是在《质谱仪器及其应用》一文(《分析仪器》杂志1972年第2期开始连载)与《质谱分析》讲义(厦门大学化学系分析教研室编)的基础上编写的,分上下两册出版。上册介绍质谱仪器的工作原理、结构与性能;下册介绍离子类型与质谱理论、取样技术、质谱分析方法,以及质谱法的应用。

在编写过程中,得到北京分析仪器厂、厦门大学化学系和有关单位的大力支持和帮助;上册书稿承蒙王世俊同志细心校阅,并提出了宝贵意见;本书的编写、出版也是和陈国珍教授的帮助与指导分不开的,特在此一併表示衷心感谢。

由于质谱技术涉及的知识面较广,本人的政治思想水平与业务知识都很有限,书中必然存在不足和谬误之处,恳请读者批评指正。

编者

1977年8月

目 录

第一章 绪论

§ 1-1 发展概况	1
§ 1-2 质谱仪器	7
§ 1-3 质谱分析法	11

第二章 离子源

§ 2-1 电子轰击型离子源	17
§ 2-2 离子轰击型离子源	29
§ 2-3 放电型离子源	31
§ 2-4 冷阴极离子源	35
§ 2-5 表面电离源	36
§ 2-6 场致电离源	40
§ 2-7 光致电离源	43
§ 2-8 激光离子源	45
§ 2-9 化学电离源	46
§ 2-10 其他类型的离子源	49
§ 2-11 离子能量分散	49
§ 2-12 离子源的离子光学系统	49
§ 2-13 离子源组件的结构	56

第三章 单聚焦质谱仪器

§ 3-1 均匀磁场中的离子聚焦	65
§ 3-2 半圆形仪器	74
§ 3-3 扇形仪器	83
§ 3-4 二级聚焦仪器	102
§ 3-5 双方向聚焦仪器	107
§ 3-6 磁铁与分析室	116

第四章 双聚焦质谱仪器

§ 4-1 静电分析器	134
§ 4-2 磁分析器	143
§ 4-3 双聚焦条件	146
§ 4-4 单质量一级双聚焦仪器	148
§ 4-5 多质量一级双聚焦仪器	160
§ 4-6 单质量二级双聚焦仪器	172
§ 4-7 多质量二级双聚焦仪器	180
§ 4-8 其他类型的双聚焦仪器	186
§ 4-9 有关问题	191

第五章 动态质谱仪器

§ 5-1 磁式动态仪器	195
§ 5-2 静电质谱计	210
§ 5-3 射频质谱计	212
§ 5-4 飞行时间质谱计	217
§ 5-5 四极滤质器	222
§ 5-6 其他类型的仪器	231

第六章 检测器

§ 6-1 单接收器	243
§ 6-2 多接收器	246
§ 6-3 电子倍增器	250
§ 6-4 闪烁检测器和光电倍增器	262
§ 6-5 半导体检测器	265
§ 6-6 照相板	266
§ 6-7 其他类型的检测器	268

第一章 绪 论

§ 1-1 发展概况

质谱是按照物质的质量与电荷的比值（质荷比）顺序排列成的图谱。由于质量是物质的一种基本特性，因此，质量的测定显然是人们认识世界和改造世界的必不可少的课题之一。质谱法从十九世纪末叶开始发展到本世纪三十年代，主要工作正是测定原子质量，同时发现了许多稳定同位素^[1]。然而，由于未能直接与社会生产相结合，而且实验技术复杂，因此质谱法长期处于少数人在实验室中冷冷清清工作的状态。直到第二次世界大战时期，为了适应原子能事业和石油化学工业生产的需要，质谱法才以较快的步伐向前迈进。

例如，1940 年用质谱计成功地分离了微量的铀-235^[2]。接着，扩大了实验规模；1941 年把离子流强度提高到 1940 年的 10 倍，1942 年又比 1941 年提高了 300 倍，实现了铀-235 这种重要核燃料的大规模电磁法制备，为发展原子武器提供了物质条件。在扩散法生产铀-235 的工厂中，质谱法则用于进行同位素比值测定^[3]、生产流程气体连续分析^[4]和真空检漏^[5]。在石油、化工生产方面，1942 年出现质谱计商品之后，立即用于汽油分析^[6]和石油精炼过程控制^[7]。质谱计作为工业分析仪器开始受到重视^[8]，并取得良好的实用效果^[9]。

近二十年来，质谱法的进展更为迅速。在仪器与实验技术方面，不仅使磁偏转式仪器具有更好的方向聚焦以至方

向、能量双聚焦性能，而且改进了飞行时间质谱计，研制了四极滤质器等新型质谱仪器。不少工业发达国家生产了分辨本领为数千乃至数万的多种质谱仪器，有的实验室研制出分辨本领高达 100 万的质谱计。由于采用场致电离、化学电离、离子探针、激光探针等新型电离技术，尤其是实现了质谱仪器和色谱仪以及电子计算机联合分析，进一步提高了质谱仪器的效能，扩大了质谱法的工作领域。在应用方面，已远远超出早期的用于测定原子质量、同位素的相对丰度以及研究电子碰撞过程等范围，日益深入到原子能、石油、化工、电子、冶金、医药、食品、陶瓷等工业生产部门，农业科学研究部门，以及核物理、电子与离子物理、热力学、同位素地质学、有机化学、生物化学、地球化学、无机化学、临床化学、法庭化学、化学动力学、药物学、地震、考古、肿瘤防治、环境污染测定、空间探索等等科学技术领域，成为不可缺少的分离、分析、研究和生产工具。

一九五八年，在大跃进运动中，我国原子能、电真空、地质学等部门的有关单位在“鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义”的总路线指引下，为了适应生产、科研、教学工作的需要，分别研制了单聚焦式、射频式和回旋式质谱计。作为较早研制四极滤质器的国家之一，我国于 1959 年便开始探讨高频四极场的聚焦性能，继而制成了这种新型质谱仪器。

六十年代初，在苏联社会帝国主义背信弃义、撕毁合同、撤退专家之后，为了发展我国原子能事业和分析仪器工业，有关单位立即组织了大型同位素分析质谱计的试制工作。在较短的时间内制成 ZhT-1301 型同位素分析质谱计，填补了我国质谱仪器工业产品的空白，继而投入该仪器的批量生

产，并且研制成功了化学分析质谱计，给苏修封锁、美帝禁运以强有力的回击。

无产阶级文化大革命以来，质谱仪器的研制和生产在我国不断发展。在大型多用途仪器方面，ZhD-01 型质谱计(图 1-1)既可用于同位素分析，也可进行化学分析。这种仪器不仅根据能够达到较好性能的二级方向聚焦理论进行设计，而且对弥散磁场影响进行了校正^[10]，使仪器的分辨本领高达 10000 以上。在这种仪器的基础上成功地实现了气相色谱与质谱联合分析，构成了专用的 ZhD-01 S 型色谱-质谱计，成为有机化学分析的强有力的工具。在大型固体分析仪器方面，ZhP-2 型和 ZHP-A II 型火花源双聚焦质谱仪均可用照相法同时分析周期表上所有的固体元素，相对灵敏度高达 10^{-8} — 10^{-9} ，即可检测出样品中含有的亿分之一甚至十亿分之一的微量杂质。ZLF-300 型离子探针质谱计，可以分析固体表面直径几微米、厚度 50—100 埃的极薄微区的所有成分。在小型仪器方面，ZhG-01 型工业质谱计不仅可以快速、连续测定生产流程中的多种组分，而且可以快速分析人体呼出的气体，进行生理学研究。ZhP-3 型质谱计(图 1-2)，正在同位素地质学、地震和电真空技术领域中获得应用。ZLS-23 型氦质谱检漏仪，采用离子轨道半径仅 1 厘米的磁分析器，结构紧凑，使用方便，检漏灵敏度高达 10^{-10} 托升/秒(不用液氮)至 10^{-12} 托升/秒(使用液氮)。在动态仪器方面，近年来研制了多种新型四极滤质器：有的质量测定范围较宽，记录速度很快；有的灵敏度较高，结构紧凑，重量很轻。

质谱法已在我国社会主义建设事业中获得应用，例如：

1. 原子能事业方面 进行了铀^[11]、锂^[12]、硼^[13,14]、重

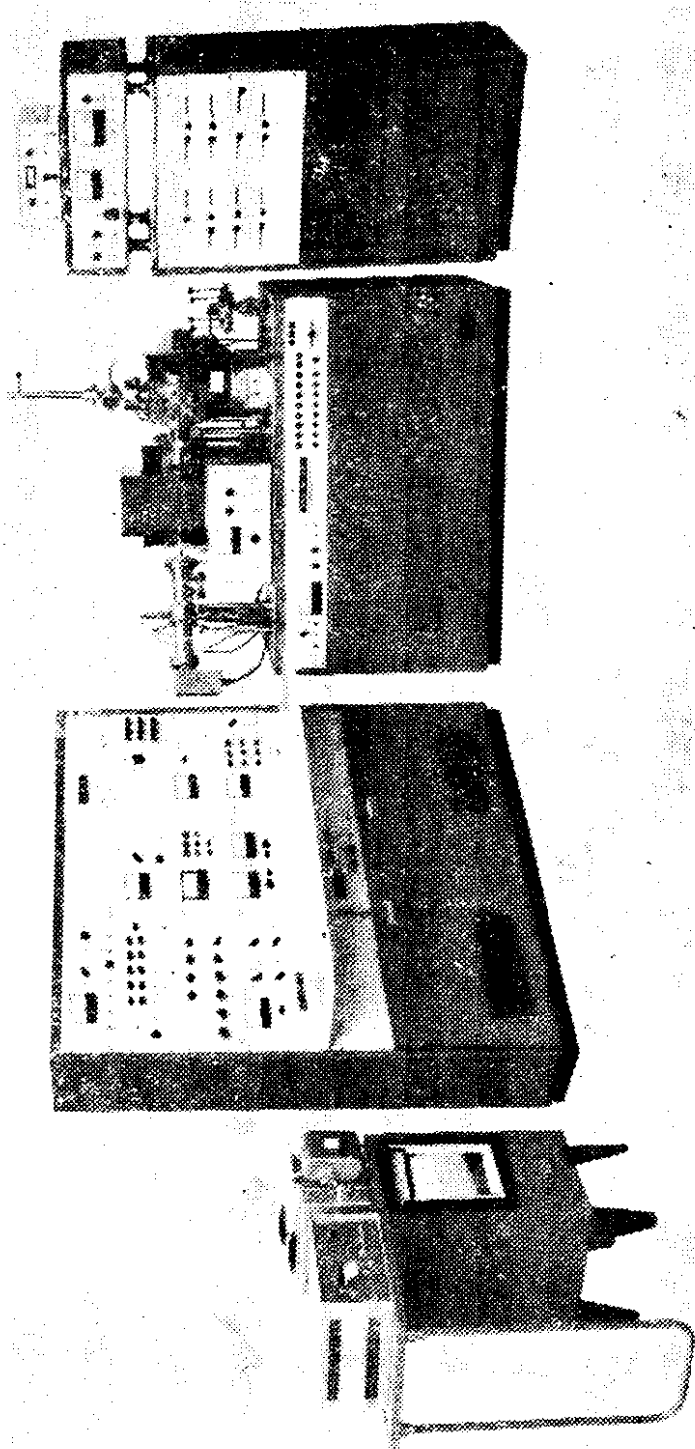


图 1-1 一种国产大型质谱计

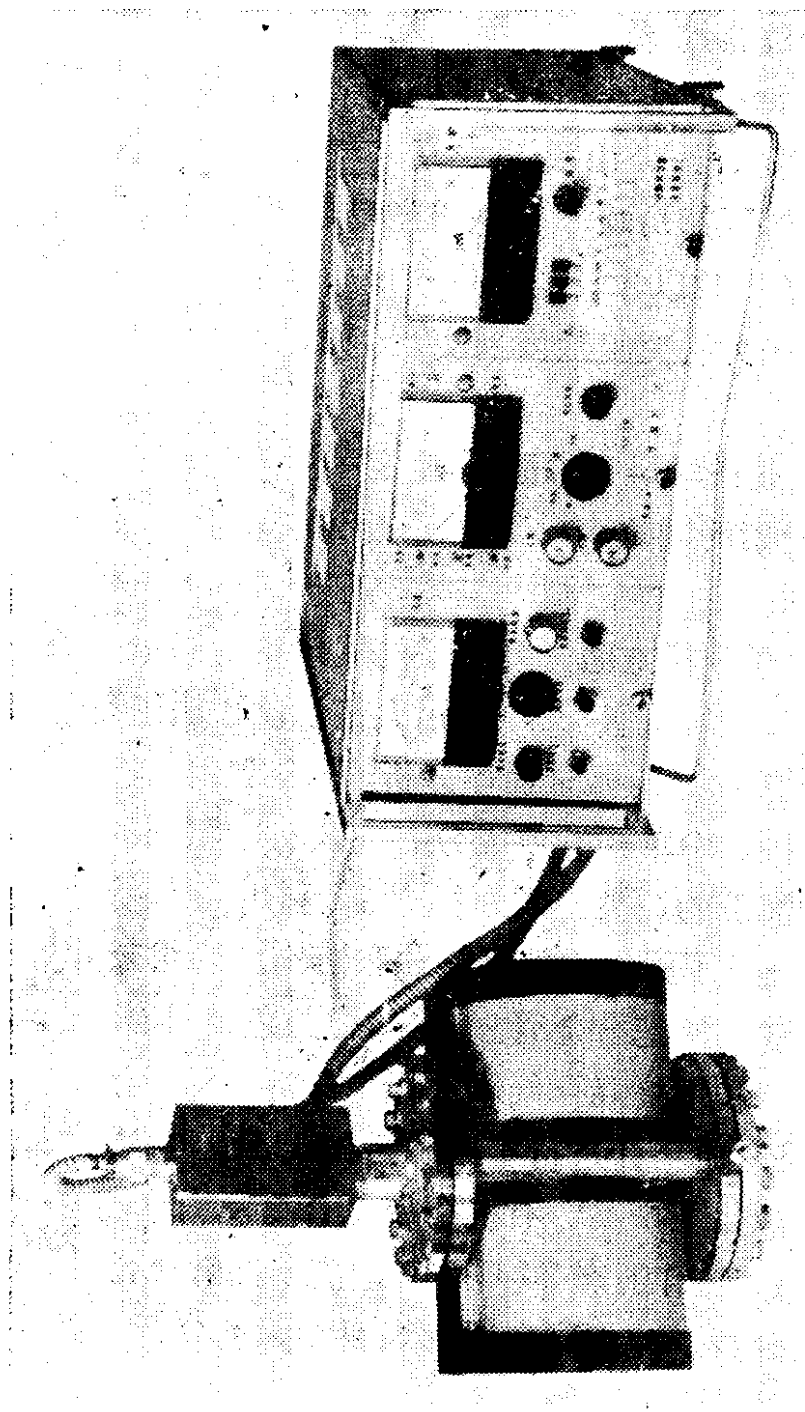


图 1-2 一种国产小型质谱计

水^[15,16]等等重要材料的同位素分析,制备了纯同位素……为发展我国原子能事业作出了贡献。

2. 同位素地质学方面 利用钾-氩法^[17-19]、铀-铅法^[20,21]、铷-锶法^[22]进行了大量工作:测定了内蒙和南岭^[17,23]、秦岭^[24]、山东^[25]、辽东^[26]、九江地区^[27]、长江流域^[28]、希夏邦马峰^[29]、珠穆朗玛峰^[30]、西沙群岛某岛^[31]以及全国各地数以千计的同位素地质年龄^[32];进行了陨石研究^[33]……为研究自然发展史^[34]和开发矿业提供了科学依据。

3. 农业科学研究方面 测定了生物样品中的氮^[35]、硼^[36]等元素的同位素,在原子能为农业生产服务的工作中发挥了作用。

4. 化学分析方面 测定了纯气体中的微量杂质^[37,38]和固体中所含的痕量氩^[39];利用火花源质谱法进行了半导体、合金和超纯金属的微量固体分析^[40];利用有机质谱法进行了感光材料、中草药有效成分、农药、增塑剂的结构鉴定,以及石油馏份的烃类组成分析^[41];利用毛细管色谱与质谱联用法,进行了催化重整原料油和溶剂油的组分分析^[42];将研制了氢载气的钨合金管分离器,作为色谱-质谱联用的中间装置,对氮和甲烷混合气体进行了分析^[43];利用国产 ZhD-01 S 型色谱-质谱计进行了水质污染、致癌物质、地球化学样品、石油化工产品、有机金属化合物及中草药有效成分的分析鉴定;利用国产 ZLF-300 型离子探针质谱计,进行了合金表面分析、硅中硼杂质的表面和深度分析,测定了某种高强度钢镀锌表面的氢气含量。

5. 工业生产方面 利用国产 ZhG-01 型质谱计快速、连续、准确、同时分析转炉烟道中的四种气体,配合电子计

算机，对氧气顶吹转炉炼钢的生产过程进行动态控制^[44]；采用离子注入法^[45]生产了太阳能电池、金属-氧化物-半导体(MOS)场效应器件、硅雪崩二极管、高频小功率低噪声管等半导体器件，报道之一见文献^[46]。

6. 真空技术方面 利用质谱检漏法，对电子管^[47]、半导体器件^[48]、生产流程设备、科学实验仪器和军用装置进行气密性检查；采用小型动态质谱计^[49]，在超高真空条件下研究国产新型塑料的出气性能^[50]。

但是，由于我国仪器制造工业基础薄弱，特别是受到刘少奇、林彪、“四人帮”反革命修正主义路线的干扰和破坏，目前在质谱仪器的品种、数量、质量和零配件供应等方面都远远不能适应形势发展的需要，质谱法的应用范围也不够广泛，与国际先进水平差距较大。在抓纲治国的战略决策指引下，随着社会主义革命和建设的不断发展，质谱法必将在我国进一步推广，为在本世纪内实现四个现代化作出应有的贡献。

§ 1-2 质谱仪器

质谱仪器是利用电磁学原理使离子按照质荷比进行分离，从而测定物质的质量与含量的科学实验仪器。

质谱仪器通常由四个部分组成(图 1-3)，进样系统把被分析的物质即样品送进离子源；离子源把样品中的原子、分子电离成离子；质量分析器使离子按照质荷比的大小分离开来；检测器用以测量、记录离子流强度而得出质谱图。

质量分析器是质谱仪器的主体。离子源的结构与性能对分析效果影响巨大，因而可称之为质谱仪器的心脏。

为使仪器正常工作，要求一定的真空条件与供电条件。

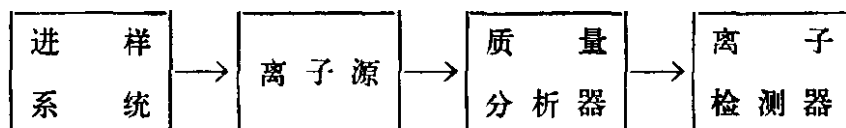


图 1-3 质谱仪器简图

为了安全操作，多数仪器设置了报警与继电保护系统。为了准确、迅速地得出实验结果，某些仪器中还包括质谱数据自动处理装置。

历史上曾经按照检测质谱的方法，把质谱仪器分为质谱仪(mass spectrograph)和质谱计(mass spectrometer)两类。前者指采用照相法同时检测多种离子的仪器；后者指采用电学方法检测离子的仪器。由于两者的工作原理完全相同，目前有的质谱仪器既能用照相法检测，又能用电测法记录，因而难以用检测方法加以区分。我国不少人把质谱仪器统称为质谱仪，看来有合理和方便之处。

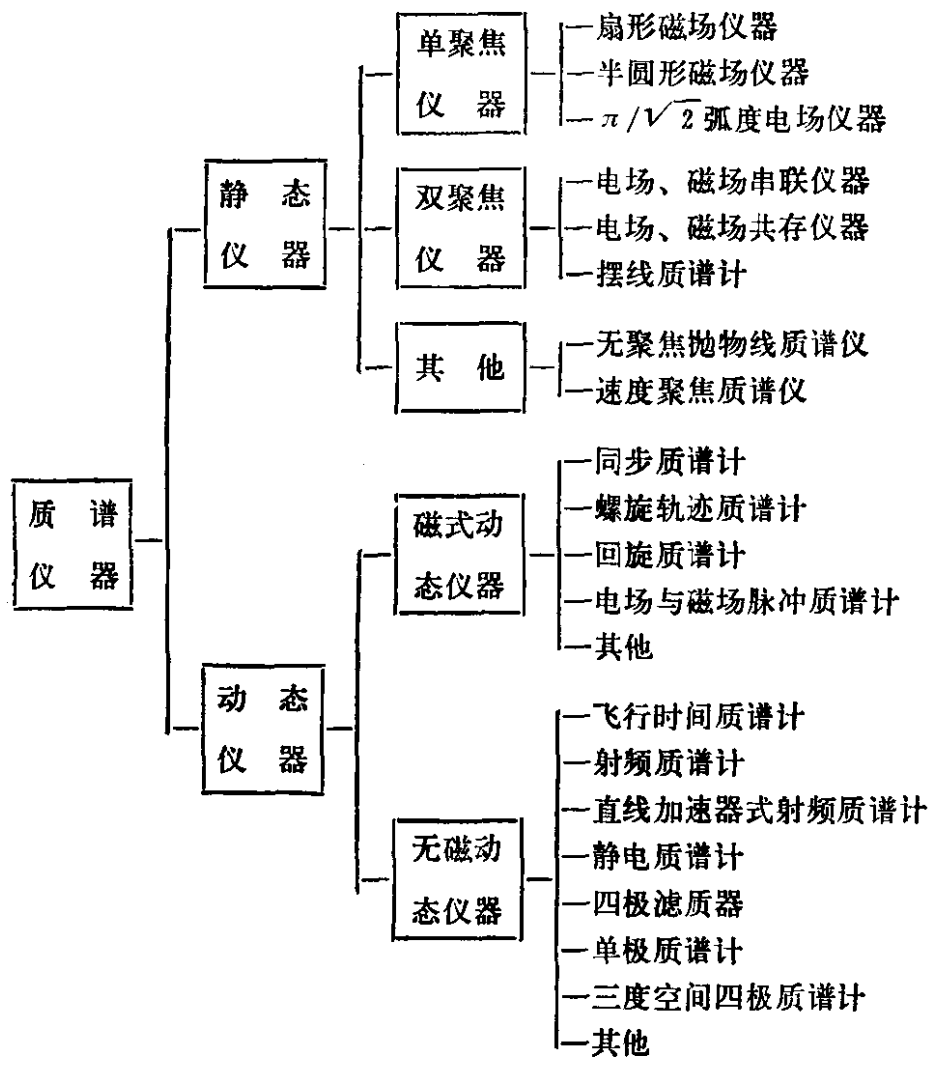
根据质量分析器的工作原理，可以把质谱仪器分为静态仪器和动态仪器两大类(表 1-1)。静态仪器的质量分析器采用稳定的电磁场，并且按照空间位置把不同质量(更确切地说是质量与电荷之比)的离子区分开；动态仪器则采用变化的电磁场构成质量分析器，按照时间或空间区分不同质量的离子。

不同类型的质量分析器与不同型式的进样系统、离子源和离子检测器相结合，可以构成多种专用的或通用的质谱仪器。

研制、使用分析仪器时，需要明确仪器的技术性能。质谱仪器的主要技术指标有：

1. 质量测定范围 表示仪器能够分析的样品的原子量(或分子量)范围，通常采用原子质量单位进行度量。

表 1-1 质谱仪器类别



1960 年以前，物理学上以氧的稳定同位素中丰度最大的¹⁶O 原子质量的十六分之一作为原子质量单位，记为 amu， $1 \text{ amu} = 1.6599 \times 10^{-24}$ 克。化学上则以氧元素的平均原子质量的十六分之一作为原子质量单位。化学原子质量单位/物理原子质量单位=1.0002783。

1960 年以来，国际上议定以碳的稳定同位素中丰度最大的¹²C 原子质量的十二分之一作为统一的原子质量单位，记为 u， $1 \text{ u} = 1.6605655(86) \times 10^{-24}$ 克=1.000317917 amu。

由于习惯及 u 与 amu 的数值相差无几, 目前仍有不少人采用 amu 这一单位。本书也因此兼用 u 与 amu 作为原子质量单位。

在非精测质量的场合, 或对于低分辨质谱, 常用“质量数”作为质量的单位。某原子的质量数为该原子的核中所含质子和中子的总数, 其数值等于它的原子量的整数。

2. 分辨本领 指仪器对于质量的鉴别能力(若指能量的鉴别能力时, 应加以注明), 通常以 $M/\Delta M$ 度量。 $M/\Delta M$ 表示仪器记录质量分别为 M 与 $M+\Delta M$ 的谱线时, 能够辨认出质量差 ΔM 的最小值; 或表示仪器在质量由小直到 M 的范围内, 可以辨认出单位质量差($\Delta M=1$) 的任何两道谱线。进一步讨论见§ 3-1。

3. 灵敏度 绝对灵敏度指仪器可检测的最小样品量(必要时注明输出的信号与噪声的比值); 相对灵敏度指仪器可同时检测的大组分与小组分的含量之比(例如, $10^6:1$, 或写成 1×10^6 或 1 ppm)。

有时把向仪器输入的样品量与仪器输出的信号之比称为分析灵敏度或转换系数。例如, 对于气体样品的分析灵敏度, 一般以每托压强的样品转换为多少安培离子流(安/托)表示。

在同位素比值测定过程中, 需要考虑仪器的丰度灵敏度。设质量为 M 的质谱峰的离子流强度为 I_M , 该峰的“拖尾”对于相邻的弱离子流质谱峰的贡献分别为 I_{M+M} 与 I_{M-M} , 则丰度灵敏度定义为:

$$\text{丰度灵敏度} = \frac{I_M}{I_{M+M}} \left(\text{或} \frac{I_M}{I_{M-M}} \right) \quad (1-1)$$

4. 准确度 指质谱分析的测定值(质量、同位素比值或化学组成)与真实值的偏差。

5. 精密度 指所得各测定值之间的偏差。

§ 1-3 质谱分析法

质谱法是一种有效的分离、分析方法。利用质谱仪器，可以进行同位素分析和化学分析；利用电磁分离器、离子注入机等质谱装置，可以制备纯同位素，生产优质的半导体器件。

无论进行同位素分析或化学分析，都需要根据分析对象即样品的状态而选用不同的进样系统、离子源、质量分析器以及离子检测器。

为了分析气体和容易挥发的液体样品，一般采用常温进样系统，调节气体和蒸气的流量与压力，使之进入电子轰击型离子源中的电离室；再用具有数十电子伏能量的慢电子轰击样品的原子(或分子)，使后者失去电子而成为正离子，或得到电子而成为负离子；尔后，利用离子源中的静电透镜把正离子加速、聚焦成具有一定能量(例如 2 千电子伏)和一定几何形状(例如截面积为 0.1×10 毫米²)的离子束(负离子数量较少，通常未加利用)；继而在质量分析器中进行质荷比分离，最后实现质谱记录和数据处理。

分析固体和不容易挥发的液体样品时，通常采用高温进样系统，使样品在真空、高温条件下气化，然后进行质谱分析。把固体样品做成棒状电极，使电极在真空中进行火花放电，也可直接产生离子而实现质谱分析。

图 1-4 表示一种采用电子轰击型离子源的单聚焦式质谱计进行气体分析所得的电测法质谱。利用横坐标所表示的质量数的数据，可以得出定性分析结果(例如，图中质量数 16, 18, 28, 58 分别为甲烷、水、乙烯和丁烷)；由纵坐标