

仪器分析原理

下 册

〔美〕 D. A. 斯科格 著
D. M. 韦斯特

吉林大学化学系分析化学教研室 译
金 钦 汉 校

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了各种近代仪器分析方法的原理。全书共二十四章,分上、下两册。上册为一至十四章,主要包括各种光学分析法和核磁共振分析法;下册为十五章至二十四章,主要包括质谱分析法、放射化学分析法、电化学分析法及分析分离方法。

可供大专院校有关专业作教学参考书,也可供有关科技工作者参考。

PRINCIPLES OF INSTRUMENTAL ANALYSIS

Douglas A. Skoog Donald M. West

Holt, Rinehart and Winston, Inc. 1971

仪 器 分 析 原 理

下 册

[美] D. A. 斯科格 著
D. M. 韦斯特

吉林大学化学系分析化学教研室 译

金 钦 汉 校

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 江苏扬中印刷厂印刷

开本 850×115 1/32 印张 10.75 字数 285,000

1981 年 4 月第 1 版 1981 年 4 月第 1 次印刷

印数 1—12,000

书号: 13119·871 定价: (科四) 1.20 元

目 录

第十五章 质谱分析法	1
一、质谱计	1
二、质谱图	10
三、质谱法的定性应用	13
四、质谱法的定量应用	19
第十六章 放射化学法	22
一、放射性衰变过程	22
二、放射性探测器	30
三、中子活化分析	37
四、同位素稀释法	43
五、射量分析法	45
第十七章 电分析化学引论	48
一、电化学电池	48
二、电极电位	54
三、电池电位	69
四、某些在电分析化学中常用的电池和半电池	78
第十八章 电位分析法	86
一、金属指示电极	87
二、薄膜电极	89
三、电池电位测量用的仪器	102
四、直接电位测量法的应用	110
五、电位滴定的应用	116
第十九章 电导分析法	135
一、电解电导	136
二、电导的测量	140
三、电导滴定	143

四、直接电导测定法的应用	148
五、示波法	148
第二十章 电重量分析法	151
一、电解期间的电流-电压关系	151
二、各种实验因素的影响	159
三、仪器装置	162
四、应用	165
五、自发电解法或内电解法	167
第二十一章 库仑分析法	172
一、恒电极电位库仑法	173
二、库仑滴定法	175
第二十二章 伏安法	188
一、极谱法	188
二、极谱法的应用	206
三、电流滴定法	213
四、采用两个极化微电极的电流滴定	216
五、与经典极谱法有关的方法	221
第二十三章 色谱法及其他多级分离方法	233
一、分离过程的本质	233
二、逆流萃取	239
三、色谱分离法	247
四、使用液体流动相的色谱法	255
第二十四章 气-液色谱法	274
一、气-液色谱法原理	275
二、仪器	283
三、气-液色谱法的应用	290
习题答案	296
附录	310
索引	320

July 18/21

第十五章 质谱分析法

质谱分析法是将试样转变成快速运动的正离子，然后再进行分离和鉴定的方法。不同离子的分辨主要根据其在磁场或静电场中或二种场都存在时离子径迹的不同。部分也有以在无场区域离子速度的差别为基础的。

质谱法开始于本世纪初关于磁场和静电场中正离子行为的研究。在随后的二十多年中，方法得到了发展和改进，并为人们提供了许多重要的有关各种元素同位素丰度的资料。质谱法的首次分析应用则还是在1940年市场上出现了性能可靠的质谱计之后。早期分析工作的重点是复杂碳氢混合物中各组分的定量测定方法。现已证明质谱计对于此类工作是极其宝贵的工具。因此，在石油工业中得到了广泛的应用。

大约从1960年开始，人们对于质谱法的兴趣又移到了用它进行复杂化合物的鉴定和结构分析方面。三、四年的时间，就证明它是这方面的一种强有力而多功能的工具——一种可与红外光谱法或核磁共振波谱法相比也许更重要的工具^[1]。

一、质 谱 计

质谱测量的原理简单而又容易理解，但不幸的是其仪器装置

-
- [1] R. W. Kiser, *Introduction to Mass Spectrometry and Its Applications* (Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall, Inc., 1965); C. A. McDowell, Ed., *Mass Spectrometry* (New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963); and F. W. Melpolder and E. A. Brown in I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., *Treatise on Analytical Chemistry*, Part 1, Vol. 4 (New York: Interscience Publishers, Inc., 1963), Chap. 40.

并不简单。实际上，质谱计是化学家所用的各种最复杂的电子的和机械的装置之一。因此，不仅仪器的价格昂贵，而且其运转和维护费用也很高。可以说没有几个化学家具有维修现代高分辨质谱计所需的技能。

1-1 测量原理

图 15-1 为典型分析用质谱计主要部件的示意图。其运转过程可依据如下顺序进行：(1)将微摩尔(或更少)试样蒸发并使其慢慢进入离子化室，该室保持在大约 10^{-5} mm Hg 的压力；(2)用由热灯丝流向阳极的电子流使试样分子离子化(在撞击过程中，既可产生正离子也可能产生负离子，但前者是主要的，且所有分析方法都以正离子为基础)；(3)以狭缝 *A* 处的微小负电位将正离子与负离子分开，然后用在 *A* 和 *B* 之间的几百到几千伏电位将其加速，准直了的正离子束再通过狭缝 *B* 进入分离区；(4)在压力保持在大约 10^{-7} mm Hg 的离子分离器中，加速移动的粒子受到强磁场的作用而以弯曲的路径通过，其半径则与它们的速度和质量^[1]以及磁场强度有关，改变粒子的速度(通过加速电位改变)或场强就可将

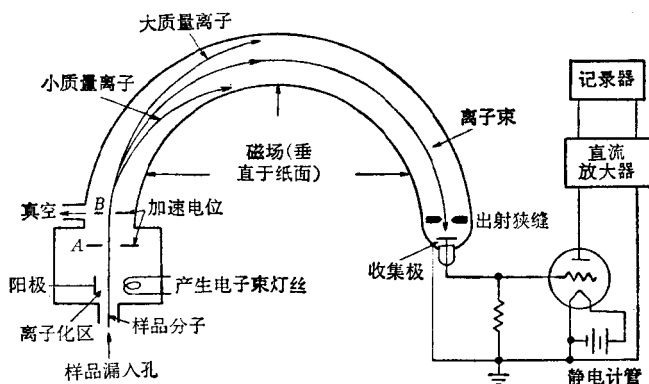


图 15-1 分析质谱计示意图

[1] 更确切地说，是与质-荷比(m/e)有关。然而，一般而论，所研究的离子只带有单个电荷；因此，常常也可用质量代替较麻烦的质-荷比。

不同质量的粒子聚焦在出射狭缝上；(5)通过出射狭缝的离子落在一收集极上，所得的离子流经放大后以场强或加速电位函数的形式加以记录。

质谱图在鉴定上的应用是由于下列事实：电子流撞到某给定分子组分上时将产生其质量分布为该母体组分特征的一族正离子。因此，质谱图多少有点象红外或核磁共振谱图。就某些方面而言，质谱图更容易解析一些，因为它们所提供的资料是结构组分的分子质量；此外，通常还可对化合物的分子量作准确测量。

质谱图也可用于混合物的定量分析。因为不同质量位置处离子流的数值大小与浓度有关。

1-2 试样处理系统

最通常的情况是，试样以气体形式从一个1~5l的贮气柜中引入。因此，贮气柜中试样的压力应比离子化室内的压力高1~2个数量级以保持有一稳定的气流通过小孔流入离子化室；一般试样压力为0.01mm Hg。对于沸点在150°C以下的液体，在室温下就会有适当量的试样蒸发进入抽空的贮气柜；对于难挥发试样，若化合物是热稳定的，则可将试样和贮气柜加热；否则必须将试样直接引入离子化室，这是一种需要专门设备的操作。气态试样则容易用使小体积试样膨胀入贮气柜的办法加以处理。

对试样挥发性和数量($\sim 1\mu\text{mol}$)的要求，质谱与气相色谱法(第二十四章)类似，因此，色谱法的流出组分可直接送入质谱计进行分析。采用这种方法，就可使前者的极好分离能力与后者的优良鉴定本领结合起来。如果要想在质量分析前除去氮载气，则可以让气体通过一可透过氮气的薄壁管；这样，大部分载气就可从试样中扩散除去。

1-3 离子源

图15-2是有时叫做离子枪的典型离子化源示意图。电子撞击所产生的正离子在第一加速电极和反射极间的微小电位差作用下

通过第一加速电极狭缝。在第一和第二加速极间的高电位使这些粒子获得了其最后速度；第三狭缝使离子流进一步准直。大多数质谱计都用加速极狭缝间的电位作为使某一特定质量粒子在收集极上聚焦的手段。

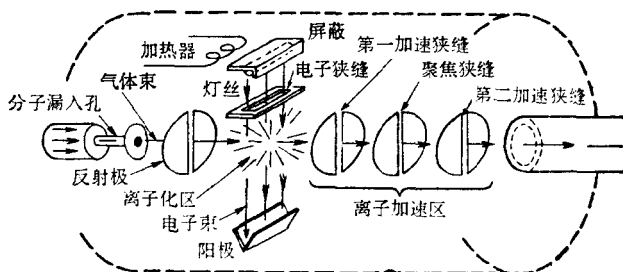


图 15-2 一种离子源

1-4 离子分离器

有几种装置可用来分辨具有不同质-荷比的离子。在理想情况下，分离器应能区别非常小的质量差；另外，它也应能产生很高的离子流。正如辐射单色器一样，对分离器的上述两种性能要求是互不相容的，因而在设计上总得采取某种折衷方案。对于某些应用来说，只要能鉴别总质量数就行了。然而，对于另外一些情况，则必须有很高的分辨本领；例如 $C_2H_4^+$ 、 CH_2N^+ 、 N_2^+ 和 CO^+ （质量数分别为 28.031, 28.019, 28.006 和 27.995）的鉴定就要求有一个大约 0.01 质量单位的分辨本领。

各种质谱计间的主要差别在于其离子分离系统的不同。

磁偏转单聚焦分离器 此类分离器采用 180° 、 90° 或 60° 的圆形离子束通路。图 15-1 所示为第一种。由任一给定离子所描绘出的径迹代表了作用于该粒子上两种力间的一种平衡，磁向心力 F_M 为：

$$F_M = Hev \quad (15-1)$$

式中 H 为磁场强度， v 是粒子速度， e 是离子的电荷。与其相平衡

的离心力 F_c 则可表述为

$$F_c = \frac{mv^2}{r} \quad (15-2)$$

式中 m 是粒子质量, r 为曲率半径, 最后, 离子的动能 E 为:

$$E = eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (15-3)$$

式中 V 为加在离子化室上的加速电压, 注意这是假定所有电荷相同的粒子, 不管质量如何, 在电场中加速以后都具有相同的动能, 这一假定仅仅是近似正确的, 因为各离子在加速前实际上有一个小的能量分布。

一个粒子要想通过圆形通路到达收集极上, 必须满足条件

$$F_M = F_c$$

故

$$Hev = \frac{mv^2}{r} \quad (15-4)$$

将方程式(15-4)代入方程式(15-3)并重排得

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 r^2}{2V} \quad (15-5)$$

大多数质谱计的 H 和 r 都是固定的, 所以, 到达狭缝上的粒子的质-荷比将反比于加速电压, 考虑到大多数粒子都具有单位正电荷, 故通过适当调节 V 将可使任何所需质量的粒子聚焦在狭缝上。

双聚焦分离器 单聚焦仪器鉴别两种具有微小质量差别粒子的能力(即其分辨本领)受给定组分各粒子在离开离子源时具有微小动能差别的限制, 这些来源于中性分子动能的初始分布的差别使到达收集极的离子束变宽并使分辨本领降低, 在双聚焦仪器(图15-3为其示意图)里, 离子束先通过一径向静电场, 此电场只能使具有相同动能的粒子聚焦在随后被用作磁分离器离子源的狭缝2上, 这样就有可能分辨只有零点几质量单位差别的两种粒子, 然而, 所产生的离子电流极小, 因此需经很大的放大才能进行检测和记录, 双聚焦质谱计已可买到, 但其价格昂贵且维护困难。

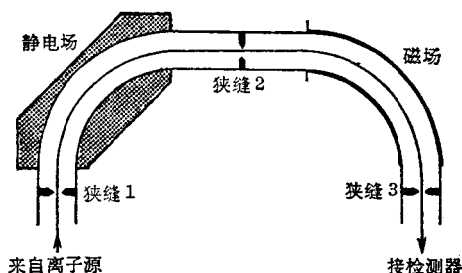


图 15-3 双聚焦分离器示意图

另一类双聚焦仪器是如图 15-4 所示的摆线式质谱计。在这里，离子束同时受到交叉的静电场和磁场的作用，所以其径迹呈摆线形。此种设计允许采用较小的磁铁和较短的离子路径，因此又制成一种比大多数其他单聚焦或双聚焦仪器都紧凑得多的仪器；此种小质谱计所具有的分本领则接近于比它大得多的单聚焦仪器。

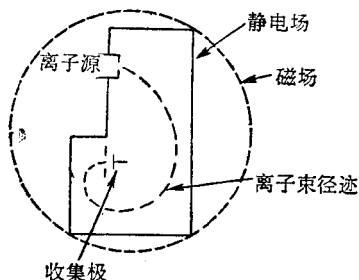


图 15-4 摆线式质谱计示意图
(注意其静电场和磁场是交叉的)

飞行时间分离器 这种仪器中的离子分离是用非磁方法达到的。在这里，正离子用非常短的电子脉冲轰击间歇地产生。这些脉冲，由一栅极控制，一般其频率为 10000Hz，脉冲寿命为 $0.25 \mu\text{sec}$ 。所产生的离子随后用一具有相同频率

但跟在前者之后的脉冲加速电场加速。被加速了的粒子再进入长约 1m 的无场漂移管(图 15-5)。正如前面曾指出过的，所有进入漂移管的粒子将都具有相同的动能；因此，它们在漂移管中的速度必定随其质量而成反比地改变[方程式 (15-3)]，较轻的粒子将比较重粒子先到达收集极上。

飞行时间质谱计的检测器是一个其原理类似于光电倍增管(见上 56 页)的电子倍增管，其输出馈加在阴极射线示波器的垂直偏转板上；其水平扫描则与加速器的脉冲同步，因此整个质谱图基

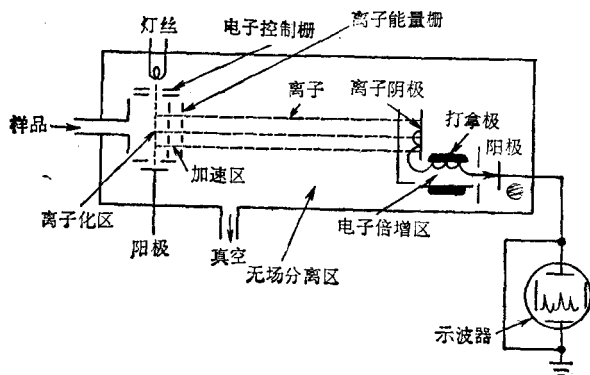


图 15-5 飞行时间质谱计示意图

本上可即时在示波器屏上显示出来。

从分辨本领、重现性和质量鉴定易难的观点看，采用飞行时间质谱分离器的仪器一般不如采用磁聚焦仪器那样令人满意。另一方面，它也有几个优点可以弥补上述局限性。譬如，坚固性和样品容易进入离子源，因此可把非挥发性或热敏样品直接放入离子源。及时显示出的特点还可用于作短寿命成分的研究。一般而论，各种飞行时间仪器比起磁聚焦质谱计来都要小一些和较可动一些，使用起来也更方便一些。

其他分离器 已提出了几种供质谱计采用的分离不同质量离子的其他方法。四极质谱计采用四根短而平行的围绕离子束对称排列的金属棒。相对的两棒互相连接，一对与直流电源的正极相接，另一对连在负极上。此外，在两对电极上加一射频交流电位。两个场都不起使离子源射出来的正粒子加速进入离子枪空间的作用。但是，此复合场可使粒子围绕其传播的中心轴振动，并使只具有一定质-荷比的粒子才能通过阵列，不会因与某根极棒碰撞而被除去。质量扫描则通过改变交流电源频率或改变两电源电位而保持其比例恒定的办法来实现。四极仪器都很紧凑且比磁聚焦仪器便宜。

回旋质谱计是以回旋加速器原理为基础的。在这里，离子都

被送入一箱形空间的中心，并在—恒定磁场和—射频静电场的作用下使其以扩展着的螺旋形方式运动。收集极位于箱的周围，改变频率或磁场可使各种质量的粒子都聚焦在该收集极上。回旋质谱计的优点在于结构紧凑价格低廉。

1-5 离子流的测量

由分离器出来的离子流通过—狭缝后被收集在一个很好地屏蔽了杂散离子的电极上。在许多仪器中，所产生的电流经—大电阻接地，形成的电位降则加在—静电计电子管的栅极上。所产生的极流再经进一步放大然后进行记录。或者，让由分离器出来的离子打到—阴极表面上以引起电子发射。所形成的电子被加速射向打拿极，碰撞后又产生几个新的电子。和光电倍增管中的情形相同，这个过程重复了多次以产生高度放大的电子流，然后再进一步用电子学方法放大并记录。

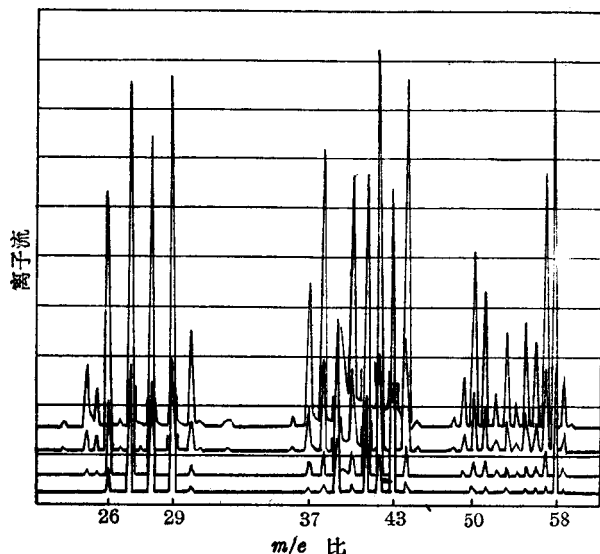


图 15-6 用四个不同灵敏度的检流计同时记录所得的正丁烷质谱图
(自上而下，检流计的灵敏度之比为 30:10:3:1)

离子流一般都很小且变动范围很广($10^{-9} \sim 10^{-15} \text{A}$)。为了能记录下大小如此不同的各个峰,大多数质谱计都装备有几根记录笔,每根记录笔可分别记录不同的范围。因此,不管电流大小总是可以在记录图上找到一个适当大小的峰。有些仪器采用由一组反射镜式检流计所组成的记录器用感光纸记录其质谱图;每个检流计具有不同的灵敏度,所以可记录下很广范围的各种大小不同的峰。图 15-6 所示即为记录器描绘一个典型的质谱图。

1-6 分辨本领

质谱计区别两质量的能力通常用其分辨本领 $m/\Delta m$ 来表示,这里 m 和 $m + \Delta m$ 是两个刚好能产生两个可分开的大小相等的峰的粒子的质量。如果两峰间的谷不超过两峰高的 10%,那末这两个峰就可认为是可分开的。

质谱计所需的分辨本领主要取决于其应用。例如,象 N_2^+ (质量 28.006) 和 CO^+ (质量 27.995) 这样两个具有相同标称质量的粒子间的鉴别就需有几千的分辨本领。另一方面,差一个质量单位

表 15-1 某些典型质谱计的比较

类 型	近似质量范围	近似分辨本领
双 聚 焦	2~5000	10000~20000
	1~250	1000~2500
单 聚 焦	1~1400	1500
	2~700	500
	2~150	100
摆 线 式	2~250	200
	2~150	100
飞行时间	1~700	150~250
	0~250	130
四 极	2~100	100
	2~80	20~50
回旋质谱计	1~90	>50

以上的低分子量粒子(例如, NH_4^+ 和 CH_4^+)则可用一台分辨本领小于 50 的仪器加以鉴别。对于能产生大碎片试样的单位质量分离则可能需采用一台具有上述数字 5~10 倍分辨本领的仪器。

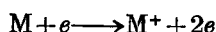
表 15-1 列出了各种类型的市售质谱计的分辨本领和质量范围。这些仪器的价格则取决于它们的分辨本领和适用范围。

二、质 谱 图

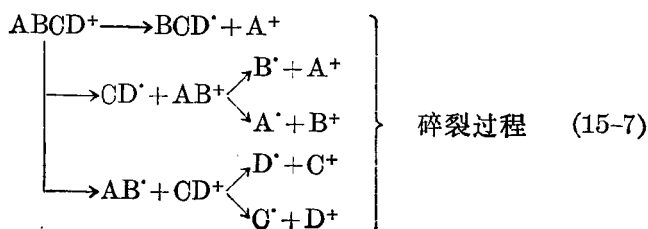
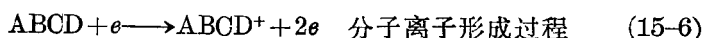
即使是相当简单的化合物的质谱图通常也都含有一排高度不同的峰。质谱图的具体特征则与该分子的性质及离子化电位、样品压力和仪器设计有关。很少(要是曾经有过的话)有可能对一质谱图作完全的解析。

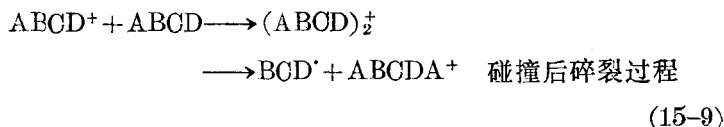
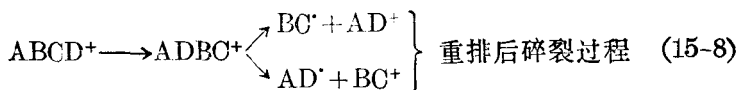
2-1 离子化过程

产生一个质谱图需要有一个最小电子束能量(对于大多数有机化合物来说,此值为 7~15eV)。它代表了引起下列电离过程所需的能量



式中 M 代表分子而 M^+ 是 分子离子, 或 母体离子。稍稍增加电子束能量就可产生较高的分子离子产额, 因为产生离子的碰撞几率增加了。进一步增加电子束能量将引起可使键发生断裂的碰撞而形成一些具有比母体分子的质量要小的(偶尔也有较大质量的)碎片。这些过程, 可用一假设分子 ABCD 表示如下:





对于一个含有大量原子的分子，所产生的各种正离子的数目可能很大。它们的分布则与其前行离子的稳定性和电子束所给予分子的能量有关。幸好当电子束能量超过 50~70 eV 时，由某一给定分子所得到的产物图就变成多少是可重现的了。

方程式 (15-7) ~ (15-9) 中的中性碎片都写成了游离基，但它们也可以分子形式存在。它们都不能到达检测器上。

2-2 分子离子

分子离子具有对应于产生它的化合物的分子量的质量。因此，此离子的质量是鉴定化合物的一个重要参数。对于大约 80~90% 有机物质来说，其分子离子峰都容易辨认，但该峰的某些特征则必须牢牢记住。

同位素峰 表 15-2 所列某些在有机化合物中经常存在的元素的天然同位素丰度。因为这些元素的存在，往往还可在分子离子峰外 1 个质量单位处观测到 1 个峰 (M+1 峰)，偶尔也可观测到 M+2 峰。含有氯和溴的化合物清楚地具有相当大的 M+2 峰。

碰撞产物峰 离子分子碰撞可产生质量数比分子离子峰还高的峰 [方程式 (15-9)]。在通常样品压力下，此种类型的唯一重要反应是使一个氢原子转换成离子从而产生一个增强了的 M+1 峰的碰撞过程。质子转换过程是一个二级反应，产物的产量受反应物浓度的影响很大。此类 M+1 峰随样品压力增加而增加的速率要比其他峰增加得快；因此，通常此反应都可检测出来。

分子离子的稳定性 在某一组特定条件下，分子离子峰的强度与电离了的粒子的稳定性有关；粒子到达收集极并被检测所需

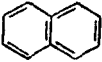
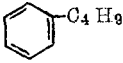
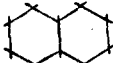
表 15-2 某些常见元素的天然同位素丰度

元 素 ^a	最大丰度同位素	相对于 100 份最大丰度同位素的其他同位素的丰度 ^b
氢	^1H	^2H 0.016
碳	^{12}C	^{13}C 1.08
氮	^{14}N	^{15}N 0.38
氧	^{16}O	^{17}O 0.04 ^{18}O 0.20
硫	^{32}S	^{33}S 0.78 ^{34}S 4.40
氯	^{35}Cl	^{37}Cl 32.5
溴	^{79}Br	^{81}Br 98.0

a. 氟(^{19}F)、磷(^{31}P)和碘(^{127}I)无其他天然同位素存在。

b. 数值是指对于每 100 个最大丰度同位素原子所存在的该同位素的平均原子数，因此，对于每 100 个 ^{12}C 原子平均将有 1.08 ^{13}C 原子存在。

表 15-3 分子离子峰随结构的变化

化 合 物	化 学 式	相 对 峰 高 (总峰高的百分数)
萘		44.3
正 丁 基 苯	 C_4H_9	8.3
交叉结构萘烷		8.2
硫化二戊酯	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{S}$	3.7
正 癸 烷	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	1.41
二 戊 胺	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{NH}$	1.14
壬 酸 甲 酯	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOCH}_3^*$	1.10
二 戊 醚	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$	0.33
3, 3, 5-三甲基庚烷	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0.007
正 癸 醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	0.002

* 译注——原文误为 $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{COOCH}_3$ 。

的最小寿命约为 10^{-5} sec. 离子的稳定性受结构的影响很大; 因此各分子离子峰的大小有很大的可变性。

一般而论, 分子离子可因 π 电子体系的存在而变得稳定, 这是因为它较容易适应失去一个电子的情况。环状结构也可给出一些大的母体峰, 因为当其一个键断裂时并不一定产生两个碎片。通常分子离子的稳定性按以下顺序递减: 芳香族化合物, 共轭烯烃, 脂环族化合物, 硫醚, 直链烷烃, 硫醇, 酮类, 胺类, 酯类, 醚类, 羧酸类, 支链烷烃和醇类。表 15-3 说明了此种效应并对某些 C_{10} 化合物的分子离子峰高度与质谱的总峰高进行了比较。

质谱计的灵敏度是这样确定的, 只要母体离子峰至少有总峰的 1%, 那么就是可以检测的; 对于某些仪器来说, 此限度还可降低至 0.1%。因此, 在大多数情况下, 分子离子的质量和化合物的分子量都可以加以测定。

2-3 基峰

质谱图中最大的峰称为基峰, 在实际工作中一般都用基峰高的百分数来报告各峰高度。或者用总峰高的百分数来报告其强度, 这是一个用处较大的数值, 但也是计算起来较费事的数值。

三、质谱法的定性应用

纯化合物的质谱图提供了有价值的定性鉴定资料。另外, 质谱法也已被证明适用于简单混合物(特别是气体混合物)各组分的鉴定。下面概括叙述这方面的某些应用。

3-1 分子量测定

对于大多数可以挥发的化合物来说, 质谱计是测定分子量的最好仪器。正如前面我们已指出过的那样, 此法鉴定的是分子离子峰, 由它求得的质量至少可以得到最接近于分子量的整数——一个用其他分子量测定法无法达到的准确度。但是也必须小心, 因