

火花源负离子质谱的研究

陶增宁 祝大昌
(复旦大学化学系)

〔摘要〕 获得了金属、合金、半导体、绝缘体和溶液等各种类型样品的负离子质谱,总结出谱线强弱的规律,发现负离子质谱具有谱线简单、没有多价离子谱线,分辨率高、以及非金属元素具有很高的相对离子产率等优点,可以有利地用于硫、硅、及卤族元素的测定,并且可以为化学分析提供更多的信息。采用硼砂基体法成功地解决了溶液样品的电极制备问题。测得氟、氯、溴、碘在硼砂基体中的检出极限为 2×10^{-5} 。检出极限与卤素的存在形式有关。

一、前言

在分子—离子碰撞反应的动力学研究中,曾经利用质谱仪深入地研究过各种有机或无机阴离子的产生机理和行为。在二次离子质谱中也广泛地利用负离子来测定各种非金属元素,以便获得比利用正离子时更高的分析灵敏度。但是迄今高频火花源的负离子质谱仍未充分开展。同正离子火花质谱的现状形成了鲜明的对照。

1964年Schuy, Franzen和Hintenberger^[1]就曾尝试过火花源负离子质谱的研究,并且指出同其它元素相比,氧、硫、和卤族元素具有很高的相对灵敏度。但是可能由于当时火花源正离子质谱的蓬勃发展 and 成就,他们的研究似乎并未引起人们的注意。1973年Makita, Kishi和Kodera^[2]才对多种样品的负离子火花质谱进行了比较系统的研究。但是他们只简单地提了一下负离子质谱用于分析目的的可能性,并未发表任何实验数据。八年以后Kishi又接连发表了三篇论文^[3-5],作为他1973年发表的论文的继续,但工作仍然着重于基础研究。

微量非金属元素的多元素同时测定仍然是一项很困难的分析任务,因此探索火花源负离子质谱在这方面的应用前景是很有意义的。

二、实验部分

1. 仪器:

ZHP—G—A II型双聚焦固体分析质谱仪(上海新跃仪表厂制)。作负离子研究时,将质谱仪的静电场及磁场电源的输出极性正负调换。加速电源改为负高压, S_3 狭缝仍然接地。离子源和分析室的真空度都是 2×10^{-6} 毛左右。照相干板采用Ilford Q₂型干板(1975年产品)。显影条件、采用Cavard^[6]建议的漂液、内部显影液和定影液配方,在20℃漂白6秒钟,显影 $3\frac{1}{2}$ 分钟,定影3分钟。

2. 电极的制备:

* 1983年1月6日收

金属、合金、半导体和绝缘体等固体样品先切割成合适的尺寸，然后用惯用的方法去油、化腐、冲洗、烘干。粉末样品置于聚乙烯小烧杯中，加少量去离子水润湿后粘在预先清洗过的钨管头部，使样品超出钨管顶端约1mm，并将钨管包没，不经烘干直接装到离子源的电极架上。对于溶液样品，先称取一克经复结晶的高纯硼砂及40毫克柠檬酸钾，置于聚乙烯小烧杯中用少量去离子水润湿混匀。然后滴加溶液样品使之充分混匀后在红外灯下烘干到呈润湿的固体状态，再按上述相同的操作将它粘在钨管的顶端作为电极。

3. 打火参数：

火花电压15KV，重复频率300C，脉冲宽度40 μ s。但在分析粉末或溶液样品时，将频率减小到100C，脉冲减小到20 μ s。

三、结果和讨论

1. 打火参数的选择：

在拍摄正离子谱时，我们通常采用较大的打火参数（火花电压 $\sim$ 30KV，重复频率1kc，脉冲宽度40 μ s）。但用同样的参数拍摄负离子谱时，加速电压会急剧下跌，从设定的20kv跌到15kv以下。这不仅会使加速电压和静电场电压严重失配，加速电源也有损坏的可能。我们认为，由于打火时产生的大量电子在负高压的加速下流过加速电场，造成加速电源负载过重而使输出电压下降。由于正负离子的相对产率相差100倍以上，所以打火时产生的电子数目也比负离子总数大100倍。由于电子很轻，向各个方向飞奔的电子很容易被加速电压吸引而流过加速电源回路，产生很大的电流。实验证明，拍摄正离子谱时，流经加速电源的电流（正离子流）一般不超过几百微安，但在相同的打火条件下拍摄负离子谱时，流经加速电源的电流（主要是电子流）可以高达5毫安以上。尽管在电子线路上采取了适当的措施，在现有的设备条件下仍无法克服电流过载的困难。为此只能减小打火参数。我们发现改用15—20kv的火花电压，频率100—300C，脉宽20—40 μ s，并将加速电压从 -20 kv降低成 -15 kv时，可以保持打火时加速电压不跌。这时产生的离子流虽然比采用较大的参数时降低甚多，但实际曝光量仍然能够符合实验需要，火花也相当稳定而且连续。

为了便于比较，每一种样品都在相同的实验条件下，在同一张干板上连续地拍摄了正、负离子质谱。拍完正（或负）离子谱后，立即将仪器转变成负（或正）离子工作方式，再让静电场和磁场稳定20分钟后，即可拍摄。样品一般先预曝光1—2分钟，待电极位置和火花稳定后，再以三倍递增方式曝光20秒钟到30分钟。

2. 负离子谱线的强弱规律：

为了掌握负离子谱线的强弱规律，我们拍摄了金属、合金、半导体、绝缘体、粉末和溶液等各种类型样品的正负离子质谱；检查了所出现的谱线，并将每种样品的主要负离子谱线归纳在表1中。可以看出：

i) 未发现有多价负离子的谱线；

ii) 各种元素的一价负离子产率相差很大，在所用的曝光时间下，某些金属的一价离子线也未出现；

iii) 非金属和类金属元素（磷、硅、硫等）容易产生多原子谱线；

iv) 大多数元素容易产生氧化物谱线，其强度往往可以超过相应的一价离子谱线；

v) 每种情况下都看到了 C^- ， CH^- ， C_2^- ， C_2H^- ， $C_2H_2^-$ ，和 O^- ， OH^- 谱线。

3. 正负离子质谱相互印证可以取长补短、相辅相成：

负离子质谱具有图谱简单、主元素附近没有Halo效应、谱线分辨率高、没有多价离子谱线的干扰等优点,正好可以弥补正离子质谱的某些弱点,起到相辅相成的作用。例如由于多价离子谱线的干扰,要想利用正离子质谱检出钢样中的硅,或黄铜样品中的硫是不可能的。但在拍摄一种不锈钢样品的负离子谱时,在 $m=28$ 处出现一条清晰的谱线,而在 $m=27$ 和 $m=29$ 处都没有谱线,据此可以断定是钢样中的硅。对于某一黄铜样品,在 $m=32$ 处观察到了 $^{32}\text{S}^-$ 和 $^{32}\text{O}_2^-$ 双线,可以断定样品中含有硫。但在铜样品的负离子质谱图上出现 $m=79$ 和 $m=81$ 两条谱线时,却不能断定为溴,因为受到 CuO^- 谱线的干扰。

文献^[2,3]曾强调指出负离子质谱线会轮廓变宽,分辨率比较低($R=600$)。但我们的实验结果证明,在本工作的所有情况下摄得的负离子质谱全都轮廓分明,有很高的分辨率。例如某黄铜和某锯条钢样品的负离子谱,在 $m=32$ 处摄得有清晰的双线。精确的测量和计算证明这两条谱线分别是 $^{32}\text{S}^-$ 和 $^{32}\text{O}_2^-$,理论分辨率为1810。在用硼砂基体法检测千分之一浓度的KCNS时,也摄得了 $^{32}\text{S}^-$ 、 $^{32}\text{O}_2^-$ 双线。在正离子质谱图上,由于 $^{32}\text{O}_2^+$ 谱线很粗,出现双线是不可能的。这种情况使得利用负离子质谱来检测某些样品中的微量硫时有相当大的价值。

在任何样品的正离子质谱图上几乎总能看到 $^{16}\text{O}^+$ 、 $^{17}(\text{OH})^+$ 和 $^{18}(\text{H}_2\text{O})^+$ 三条谱线,其强度按照 $\text{O}^+>\text{H}_2\text{O}^+>\text{OH}^+$ 的次序递降。在这种情况下,如果在 $m=19$ 处出现一根谱线是很难判断它究竟属于 $^{19}\text{F}^+$ 还是 $^{19}(\text{H}_3\text{C})^+$ 的,因为这两条谱线的理论分辨率为1750,而附近的其它谱线又都比较粗,妨碍了质量数的精密测量。但是在以相同的曝光时间摄得的负离子质谱图上,往往只出现 $m=16$ 和 $m=17$ 的两条谱线。在这种情况下,如果在 $m=19$ 处出现谱线(或 $m=18$ 的谱线很淡,而 $m=19$ 的谱线更深)就有充分的理由可以断定有氟存在。根据这种原则,我们在几种样品中检出了氟,结果见表2。

虽然总体上说,在相同的打火条件下,负离子的产率比正离子的产率低约100倍,但对于氟、氯、溴、碘、氧、硫等负电性强的元素来说,它们的相对负离子产率却很高。实验证明,对于某些样品来说,如果采用相同的曝光时间,氟和氯的负离子谱线常常能够给出更高的分析灵敏度。例如在分析某种不锈钢样品时,曝光三分钟就在它的负离子谱图上看到 $m=35$ 和 $m=37$ 的两条谱线,断定有氯;但在相同的打火条件下分别曝光十分钟和三十分的正离子谱图上,只能在后一种情况下看到 $m=35$ 的一条谱线。分析钨丝样品时也观察到了类似的结果。

4. 硼砂基体法:

文献^[1]采用以电极浸蘸溴化钾和碘化钾的水溶液来估计检出溴和碘的灵敏度。Makita等^[2]声称在他们所用的实验条件下曝光三十分钟时,浓度检出极限是 10^{-6} 。为了测量在我们所用的实验条件下,用负离子质谱同时检测氟氯溴碘四种元素的最低浓度极限,我们也采用过以金属或石墨为电极的溶液浸蘸法,但发现溶液干迹很容易从电极表面溅失,很难得到满意的实验结果。如果用石墨粉吸收溶液然后压片的办法,显然不可能给出所期望的结果,因为石墨能产生出高达17个磷原子的各种多原子谱线和大量的磷氢或其它有机离子谱线。金属粉末又缺乏亲水性。因此,首要的任务是选择一种基体材料来制备电极。

用柠檬酸钾和钨管制成的电极基本上符合预期的效果。唯一的严重缺点是柠檬酸钾会产生大量的有机谱线。改用硼砂作试验,发现硼砂有很高的绝缘性能。即使将火花电压升高到50KV仍不能将硼砂顶端击穿。进一步提高打火参数会导致硼砂球迸裂散失。但只要在硼砂中掺加少许柠檬酸钾就可以大大改善电极的打火性能。火花电压升高到大约30KV时已能

表1 负离子谱线

试 样	主 元 素 线	含碳、含氧的 低 质 量 线	化 合 物 线
铜	Cu^-	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 C_2H_2^- 、 O^- 、 OH_2^- 、 OH_2^-* C_2^-	CuO^-
铟	In^- (弱)	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 C_2H_2^- 、 O^- 、 OH_2^- 、 OH_2^-* C_2^-	InO^- (弱)
钨	W^- 未出现	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 C_2H_2^- 、 O^- 、 OH_2^- 、 OH_2^-* C_2^-	—
钼	Mo^-	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 C_2H_2^- 、 O^- 、 OH_2^- 、 OH_2^-* C_2^-	MoO^- 、 MoO_2^- 、 MoO_3^-
黄 铜	Cu^- (Zn^- 未出现)	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 C_2H_2^- 、 O^- 、 OH_2^- 、 OH_2^-* C_2^-	CuO^- 、 ZnO^-
不 锈 钢	Fe^- 、 Ni^- 、 Cr^- 、 Ti^- (均弱)	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 C_2H_2^- 、 O^- 、 OH_2^- 、 OH_2^-* C_2^-	—
锯 条 钢	金属线未出现	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 C_2H_2^- 、 O^- 、 OH_2^- 、 OH_2^-* C_2^-	CN^- 、其他含碳、含氮线及有机线
多 晶 硅	Si^- — Si_6^-	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 C_2H_2^- 、 O^- 、 OH_2^- 、 OH_2^-* C_2^-	—
石 墨	C^- — C_{17}^-	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 C_2H_2^- 、 O^- 、 OH_2^- 、 OH_2^-* C_2^-	—
硫	S^- — S_6^-	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 C_2H_2^- 、 O^- 、 OH_2^- 、 OH_2^-* C_2^-	—
砷 化 镓	Ga^- (弱)、 As^- 、 As_2^-	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 C_2H_2^- 、 O^- 、 OH_2^- 、 OH_2^-* C_2^-	GaAs^- 、 GaO^- 、 AsO^-
碳 化 硅	Si^- — Si_3^- 、 C^- — C_{13}^-	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 C_2H_2^- 、 O^- 、 OH_2^- 、 OH_2^-* C_2^-	SiC^- 、 SiC_2^- 、 SiC_3^- 、 Si_2C^- 、 Si_2C_2 、 SiO_2 、 SiO_3^-

续表 1

试 样	主 元 素 线	含 碳、含 氧 的 低 质 量 线	化 合 物 线
石墨 + 石英	$C^- - C_{13}^-$, $Si^- - Si_3^-$	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 $C_2H_2^-$ 、 O^- 、 OH_2^- 、 $OH_2^- * C_2^-$	CO^- 、 CO_2^- 、 SiC^- 、 Si_2C^- 、 SiC_3^- 、 SiO^- 、 SiO_2^- 、 SiO_3^- 、 $Si_2O_2^-$ 、 $Si_2O_4^-$ 、 $Si_2O_5^-$
硼 砂	Na^- 、 B^- 均未出现	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 $C_2H_2^-$ 、 O^- 、 OH_2^- 、 $OH_2^- * C_2^-$	BO^- 、 BO_2^-
硼 砂 + 柠檬酸钾	Na^- 、 K^- 、 B 均弱	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 $C_2H_2^-$ 、 O^- 、 OH_2^- 、 $OH_2^- * C_2^-$	BO^- 、 BO_2^- 、有机线
镀金液蒸 干后固体	Au^- 、 K^- 、 CN^-	C^- 、 CH^- 、 C_2H^- 、 $C_2H_2^-$ 、 O^- 、 OH_2^- 、 $OH_2^- * C_2^-$	CN^- 、其他含碳、含氮线 及有机线

* 有些试样出现 OH_2^- 线，但非常弱，有些试样不出现 OH_2^- 线。

轻易地将电极间隙击穿。此时会出现紫白色荧光，加速电压也会急剧下跌，应及时切断火花电压。但反复击穿几次以后火花即渐趋稳定，最后可以在15KV，100C和20 μ s的打火参数下获得连续稳定的火花。电极间的距离大致为0.5—1毫米，视火花电压和硼砂包住钨管顶端的几何形状而异。柠檬酸钾含量高时更能改善电极的打火性能，但有机谱线加深。最后我们采取1克硼砂掺加40毫克柠檬酸钾的比例，取得了合乎理想的电极基本材料。

用KF，NaCl，KBr和KI溶液掺合硼砂制备成电极进行打火，各种卤化物与硼砂的重量比为千分之一时，当曝光量从15秒钟顺次增加到30分钟时，看到了 $^{19}F^-$ ， $^{35}Cl^-$ ， $^{37}Cl^-$ ，

表 2. 利用负离子谱检测一些样品中的 F^-

样 品	现 象	结 论
高 纯 钨 砷 化 镓 不 锈 钢	$m=19$ 处有谱线， $m=18$ 处无谱线 $m=19$ 处有谱线， $m=18$ 处无谱线 $m=19$ 处有谱线， $m=18$ 处无谱线	含 氟 含 氟 含 氟
多晶硅 钨 钼 铜 锯条钢 黄 铜	$m=19$ 处和 $m=18$ 处都有谱线，但前者强度较大。 $m=19$ 处和 $m=18$ 处都有谱线，但前者强度较大。 $m=19$ 处和 $m=18$ 处都有谱线，但前者强度较大。 $m=19$ 处和 $m=18$ 处都有谱线，但前者强度较大。 $m=19$ 处和 $m=18$ 处都有谱线，但前者强度较大。 $m=19$ 处和 $m=18$ 处都有谱线，但前者强度较大。	含 氟 含 氟 含 氟 含 氟 含 氟 含 氟
石 墨 碳化硅	$m=19$ 和 $m=18$ 处都无谱线 $m=19$ 处无谱线， $m=18$ 处有弱谱线	不含氟 不含氟

$^{79}\text{Br}^-$, $^{81}\text{Br}^-$ 和 $^{127}\text{I}^-$ 等谱线的黑度也依次有规律地递增。最后我们将卤化物对硼砂的重量比降低到 2×10^{-5} , 并同时进行空白试验, 证实当曝光量为30分钟时可以有把握地检出氟和氯, 但溴和碘已接近于检出极限。

为了探讨样品中卤素的存在形式对于检出灵敏度的影响, 采用氟酸钾, 溴酸钾, 碘酸钾和硫氰酸钾进行了类似的试验, 发现其中卤素的分析灵敏度要比卤化物形式的灵敏度低10—30倍。对于0.1% (重量比) 的KCNS, 未能检出 SCN^- 谱线, 但在 $m=32$ 处却看到了氧、硫双线。

拍摄负离子质谱时原来的库仑计不能用来监测曝光量。但采用硼砂—柠檬酸钾制备电极时, 火花连续而且稳定, 又不必经常调节电极位置, 所以可以改用控制适当的曝光时间来控制曝光量。实验证明, 摄得的谱线黑度与曝光时间基本上呈现出合理的级差关系, 完全符合火花质谱半定量分析的要求。

用库仑计监测15kv, 100c和20 μs 条件下打火时硼砂电极产生的正离子流, 测得每分钟的曝光量为 $(3-4) \times 10^{-10}$ 库仑。

五. 参 考 文 献

- (1) K. D. Schuy, J. Franzen, and H. Hintenberger, *Z. Naturforsch.*, **19a**, 153 (1964).
- (2) T. Makita, H. Kishi, and K. Kodera, *质量分析*, **21**, 193 (1973).
- (3) Hiroshi Kishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **54**, 703 (1981)
- (4) Hiroshi Kishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **54**, 1999 (1981).
- (5) Hiroshi Kishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **54**, 2005 (1981)
- (6) A. Cavard, In "Advances in Mass Spectrometry" (E. Kendrick, ed.) Vol. 4, pp.419-429, Inst. of Petroleum, London, 1968.

A Study of Spark Source Mass Spectra of Negative Ions

Tao Zhengning, Zhu Dachang

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

Abstract

Negative ion mass spectra were taken of various types of samples—metals, alloys, semiconductors, insulators and solutions. Regularities of line strength were summarized on this basis. Such favorable specialities of negative ion mass spectra as simplicity, absent of multicharged ions, high resolution and high relative ion yield for nonmetal elements have been used with advantage in chemical analysis. Difficulties encountered in the preparation of electrodes for solution samples were overcome by using borax as matrix. Detection limits of fluorine, chlorine, bromine and iodine in borax matrix were determined to 2×10^{-5} and found to be dependent on the chemical form of the species.