

I A、VII A 族元素及部份其它元素组成的无机盐的 FDMS 行为

诸培备 苏克曼 沙惠鑫 朱瑞瑞
(华东化工学院分析测试中心, 上海)

[摘要] 本文研究结果表明, 以 I A 和 VII A 族元素组成的无机盐能用场解吸质谱(FDMS)进行分析。谱图是由一系列以 $[(AB)_nA]^+$ (A—I A 族元素, B—VII A 族元素, $n \geq 0$) 为通式的离子簇组成。离子簇 n 的大小随构成它的阴阳离子半径减小而增大。元素电离能呈周期性变化的规律能解释这类无机盐的 FDMS 行为和预测其它族元素组成的无机盐行为。根据对已知的无机盐的研究, 本文还介绍了未知无机混合物和未知有机、无机混合物的 FDMS 分析, 并确定了它们的结构。

I A、VII A 族元素组成的是离子晶体型无机盐, 阴阳离子之间存在很强的静电引力, 具有熔点高、难挥发的特点。用电子轰击(EIMS)方法, 实验困难^[1]。用 FDMS 方法可以获得大量的由不同个数的阴阳离子组合成的离子簇信息, 并产生强度很强的 $[Li]^+$ 、 $[Na]^+$ 等 I A 族阳离子; 但是, 不生成分子离子峰, 与通常有机物的 FDMS 产生高强度的分子离子峰正相反。这方面的研究已引起国外质谱工作者的重视^[1,2], 还用了未活化的发射钨丝进行 FDMS 的各类盐实验^[3]。本文通过 FDMS, 对四组离子半径呈递减排列的无机盐做了较系统的实验, 按这四组元素的电子排布, 比较碱金属原子半径比离子半径大、卤素原子半径比离子半径小的差异^[4]以及它们的电负性、晶格能的差异。最终找出 I A、VII A 族元素的 FDMS 行为与元素第一电离能的周期性关系。用元素的第一电离能对实验现象进行了解释, 并预测某一元素在 FDMS 中能否得到阳离子信息及其强弱, 这项工作国内尚未见报道。

在有机质谱仪上开发和研究无机盐 FDMS, 扩大了仪器使用范围, 还能用于有机无机混合物的分析, 并对未知无机有机混合物的图谱解析提供依据^[5]。

实 验

实验采用日立 M-80 双聚焦磁质谱计, M-003 计算机, 三荣(日本)5L30 连续光束

1989 年 1 月 30 日收

示波器。场解吸离子源,场解吸离子化方法,离子加速电压 3KV、电子倍增器增益 2.0。

分别测定:取 LiCl、NaCl、KCl、KBr、KI、CsI、NaF、NaBr、AgNO₃、CuSO₄、CaCl₂、NaOH、Na₂CO₃、Na₂SiO₃ 样品(分析纯)分别溶于水或甲醇水(1:1),制成不饱和溶液。在发射丝上先滴几滴水,使表面情况与水溶液接近,便很容易把样品液滴穿入发射丝并涂在发射丝上。

混合测定:取 LiCl、NaCl、KCl 阴离子半径不变、阳离子半径渐增的试样,配制成等摩尔。取 KCl、KBr、KI 阳离子半径不变阴离子半径渐增的试样和取 LiCl、KBr、CsI 阴阳离子半径均渐增的试样同样配制成等摩尔。

变温测定:离子源温度控制在 30℃、100℃、130℃、150℃、180℃时分别测定 KCl、LiCl,比较信号产生时发射电流的变化。

对比测定:活化丝和未活化丝的对比。

未知物分析:(1)进口锡电液液的中和剂(未知无机混合物),试样由上无十七厂提供。(2)进口锡电液液添加剂(未知无机有机混合物),试样来源同上。

结果与讨论

I A、ⅥA 族元素组成的单个无机盐的 FDMS 行为

LiCl、KCl 等九种不同的无机盐的测定结果见表 1。谱图呈现了明显的规律性:(1)均产生很强的 I A 族阳离子,例如 K⁺、Cs⁺;(2)均不生成分子离子峰,而生成较强的阳离子化的分子离子峰,即[(AB)_nA]⁺,其中 A 为阳离子,B 为阴离子;(3)除了生成阳离子化的分子离子峰外,还有一系列阳离子化的双分子、三分子及多分子离子峰,即[(AB)_nA]⁺,n>1。它们的强度随 n 增大而降低。不同元素组成的无机盐,测得的 n 数不同。如表 1 中 CsI 的 n 最大为 2;而 NaCl 的 n 最大为 4。在表 1 中可见,离子半径越小的化合物,它的离子簇就越大。离子半径小的无机盐较容易电离,其离子簇在离子源中维持的时间也较长。

离子簇大小和强度对于离子半径的依赖关系可以用正负离子间静电引力 $F = K \frac{q_1 q_2}{r^2}$ 来解释,由于 I A、ⅥA 族元素的外层电子结构特点,它们在无机盐中分别生成一价的阳离子和一价阴离子,q₁,q₂ 为常数,静电引力与距离(r)平方成反比,随阴、阳离子半径增加,静电引力大大减小,离子簇的稳定性下降。

I A、ⅥA 族元素组成的混合无机盐的 FDMS 行为

混合无机盐的编组列在表 1,测定结果也符合阴阳离子半径减少离子簇 n 数逐渐增大的规律。此外还有二种以上的阴阳离子组成的离子簇,如[(KCl)(KBr)K]⁺、[(LiCl)Na]⁺。为便于研究,选配了 LiCl—NaCl—KCl 和 KCl—KBr—KI 两组等摩尔配比的三元体系,FDMS 分析结果见表 2 和表 3。表 2、3 中除[(AB)_nA]⁺系列离子外,还有其它离子,根据这些离子的质荷比可以推断它们是由两种以上的元素组成。例如:表 2 中 m/z 65 是[(LiCl)Na]⁺,m/z 97 是[(NaCl)K]⁺,都是由二种阳离子组成的离子簇;表 3 中 m/z 231 则是由[(NaCl)(KBr)K]⁺组成,其中有二种阴离子。这是由于无机盐在溶液中呈单个离子状态,涂布在发射丝上,溶液蒸发后,其晶体混合排列,进入离子源在强电场下,解析出来

的是离子簇,所以就有 $[(AB)C]^+$ 、 $[(AD)C]^+$ 或 $[(AB)(AD)A]^+$ 这样的离子簇(A、C为阳离子,B、D为阴离子)。选用等摩尔配比的样品还可以避免仪器状态变化、FD发射丝优劣、涂样不均等不可查因素引起的系统误差和偶然误差。

表1 I A、II A 族元素组成的无机盐的 FDMS 结果

编组	化合物名称	离子半径 Å	$[(AB)A]^+$ *	$[(AB)_2A]^+$	$[(AB)_3A]^+$	$[(AB)_4A]^+$	$[(AB)_5A]^+$	$[(AB)_6A]^+$
I	LiCl	Li ⁺ 0.60	+++	++	++	+	+	+
	NaCl	Na ⁺ 0.95	+++	++	+	+		
	KCl	K ⁺ 1.33	+++	++	+			
II	NaF	F ⁻ 1.33	+++	++	+	+		
	NaCl	Cl ⁻ 1.81	+++	++	+	+		
	NaBr	Br ⁻ 1.96	+++	++	+			
	NaI	I ⁻ 2.20	+++	++				
III	KCl	Cl ⁻ 1.81	+++	++	+	+		
	KBr	Br ⁻ 1.96	+++	++	+			
	KI	I ⁻ 2.20	+++	++				
IV	LiCl	Li ⁺ 0.60	+++	++	++	+	+	+
	KBr	K ⁺ 1.33	+++	++	+			
	CsI	Cs ⁺ 1.62	++	+				

* —— $[(AB)_nA]^+$ 为阳离子簇,A—阳离子,B—阴离子,n为个数

** ——+++、++、+表示离子簇强度差别,分别为100%~60%、60%~20%、20%~0.01%

表2 LiCl—NaCl—KCl等摩尔的 FDMS 结果

m/z	m/z(同位素)	离子(簇)	丰度*
49	51	$[(LiCl)Li]^+$	+++
65	67	$[(LiCl)Na]^+$	+++
81	83	$[(NaCl)Na]^+$	+++
91	93	$[(LiCl)_2Li]^+$	+++
97	99	$[(NaCl)K]^+$	++
107	109	$[(LiCl)_2Na]^+$	+++
113	115	$[(KCl)K]^+$	++
123	125	$[(NaCl)_2Li]^+$	++
133	136	$[(LiCl)_3Li]^+$	+
149	151	$[(LiCl)_2Na]^+$	++
187	189	$[(KCl)_2K]^+$	+
197	199	$[(NaCl)_3Na]^+$	++
207	209	$[(LiCl)_3K]^+$	++
217	219	$[(LiCl)_4Li]^+$	+

* ——+++强峰,++中强峰,+弱峰

表 3 KCl-KBr-KI 的等摩尔 FDMS 结果

m/z	m/z(同位素)	离子(簇)	丰 度*
39	41	K ⁺	+++
113	115	[(KCl)K] ⁺	+++
127		I ⁺	+
157	159	[(KBr)K] ⁺	+++
205	207	[(KI)K] ⁺	++
231	233	[(KCl)(KBr)K] ⁺	+

* ——+++为强峰,++中强峰,+,为弱峰

元素的第一电离能与无机盐的 FDMS: 一个元素的电负性 X_e , 正比于它的电离能 I_e 及电子亲和能 A_e 之和, $X_e = \frac{I_e + A_e}{2}$ 。该式的物理本质是一个原子的电离能大, 必然难于失去电子, 一个原子的电子亲和能大, 必然易于得到电子^[6]。在质谱计的应用中大多数检测的是阳离子, 所以只要讨论元素失去电子的难易, 这与电子亲和能、电负性的关系较为间接, 而与电离能关系更直接。电离能是使原子中的电子完全脱离原子核的束缚所需要的能量, 用它来表述元素相应离子的场解吸质谱既简洁又明了。

由于元素电子排布不同, 电离能也依次而呈现周期性变化(见图 1)。图 1 中标“o”号的元素是在 FDMS 中已测出了它们单个的阳离子。根据 I-IV 组的实验, 各元素在 FDMS 中相应的单个阳离子易产生的次序是: Cs, K, Na, Li > I > Br > Cl > F。这是由于碱金属电子构型最外层有一个球对称轨道的 ns

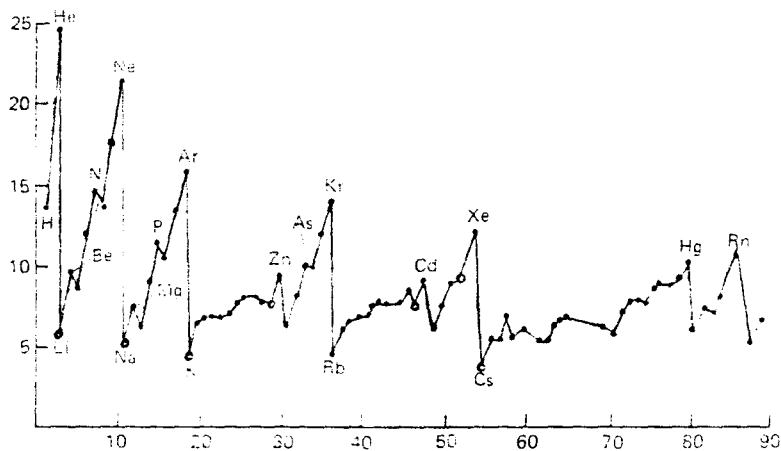


图 1 元素的第一电离能

电子, 易失去一个电子变成阳离子, 失去这个电子使核电荷的屏蔽效应减少, 核对其余电子的静电引力增大, 电子被拉向核方向, 因此离子半径比原子半径小, 电负性也小在 0.55~1 之间, 相应的离子稳定。它们的电离能在各周期内均出现极小值, 这些极小值恰好是在 FDMS 实验中最易测出的相应元素的离子。它们在 FDMS 中离子强度也很强。而卤族元素的电子具有 ns^2np^5 结构, 易得到一个价电子, 它的离子半径比原子半径大, 电负性也大(2.5~4.0), 电离能相应较高, 所以在 FDMS 中很难测得它的阳离子, 即使形成也不稳定。例如, 碘的电负性为 2.5, 电离能为 5.5eV, 它的离子强度很低(见表 2)。氟、氯、溴的电

负性更高,电离能在 11eV 以上,在 FDMS 中基本上不产生单个阳离子。

此外还用 FDMS 测定了 AgCl 、 AgNO_3 和 CuSO_4 , 前二者测定的结果与文献[2]中的实验结果相同,得到了 m/z 107 的 Ag^+ 和相应的离子簇,后者尚未见文献报导,但实验表明该无机物产生较强丰度的 m/z 63、65 Cu^+ 的同位素峰。从图 1 可见 Ag^+ 的电离能为 7.6eV、 Cu^+ 的电离能为 7.7eV,都低于 11eV,所以在 FDMS 中可以测得。

综上所述,元素的第一电离能确实可用于解释无机盐阳离子的 FDMS 行为,除已测元素外,还可推测其它元素的 FDMS 行为。

离子源温度、未活化丝对样品解吸的影响:

表 1 I 组中 NaF 的最佳发射电流(取总离子流的极大值处)近似为 23mA,这时离子簇 n 也最大。 NaCl 、 NaBr 、 NaI 分别为 26mA、32mA 和 36mA。可见对同一系列的化合物而言,质量越小的无机盐,发射电流越小,即所需提供的能量少;离子半径大的化合物发射电流就大,即所需提供的能量大。可以推论,质量较小的元素的相应离子簇只需提供较少的能量就能解吸,质量较大的则需提供较多能量,使它有足够的内能来克服离子间的静电引力,破坏它的晶格能才能解吸。

升高离子源温度能进一步证明这个推论。用 FDMS 分析 KCl ,当离子源处在室温下,发射电流达 35mA 方可解吸;离子源 130℃,发射电流达 30mA 就可解吸;离子源 180℃,发射电流 20mA 即可解吸。显然,离子源温度升高,能提供给样品较多能量,使样品容易解吸。这样,对一些难解析的样品就可以选用升高离子源温度的办法,使样品较容易解吸。

未活化丝用于无机盐的分析,涂样较难,灵敏度较低,但也能得到一系列的离子簇,如 LiCl 的 FDMS 可得到 $[(\text{LiCl})\text{Li}]^+$ 、 $[(\text{LiCl})_2\text{Li}]^+$ …… $[(\text{LiCl})_6\text{Li}]^+$ 的离子簇。

未知无机有机混合物及其它已知无机物的分析:

除 I A、IIA 族元素组成的无机盐,对表 4 中所列的其它 7 种无机盐也进行了 FDMS 分析。一价的无机盐或碱(NaOH)同样具有 $[(\text{AB})_n\text{A}]^+$ 系列离子簇的特征。二价的无机盐(CaCl_2)则不同,在此不作讨论。

表 4 七种无机化合物的 FDMS 结果

名 称	A ⁺ or B ⁺	离子簇 [(AB) _n A] ⁺ 及丰度 [*]						
		n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7
NaOH	23+++ 41+	+++	+++	++	++	+	+	+
Na ₂ CO ₃	23+++ 41+	+++	+					
Na ₂ SiO ₃	23+++ 41+							
CuSO ₄	63++ 65+							
AgNO ₃	107+++	+++	+++	++	+			
AgCl	107+++	+++	+++	++	++			
CaCl ₂	40+	[(CaCl)] ⁺ [(Ca ₂ Cl ₃)] ⁺ [(Ca ₃ Cl ₅)] ⁺ [(Ca ₄ Cl ₇)] ⁺ + +++ ++ +						

* A^+ = 阳离子, B^+ = 阴离子, +++ 为强峰, ++ 为中强峰, + 为弱峰

分析未知的锡电镀液的中和剂(pH 呈强碱性)用 FDMS 测定,得到图 2。从已知无机盐的分析结果(表 1~4)对比,很容易确定混合物的组成。按 $[(AB)_nA]^+$ 离子簇特征对照质荷比可知该中和剂是由 Na_2CO_3 、 $NaOH$ 和 Na_2SiO_3 组成。对比结果用红外进行了证实,发射光谱证实了硅的存在。

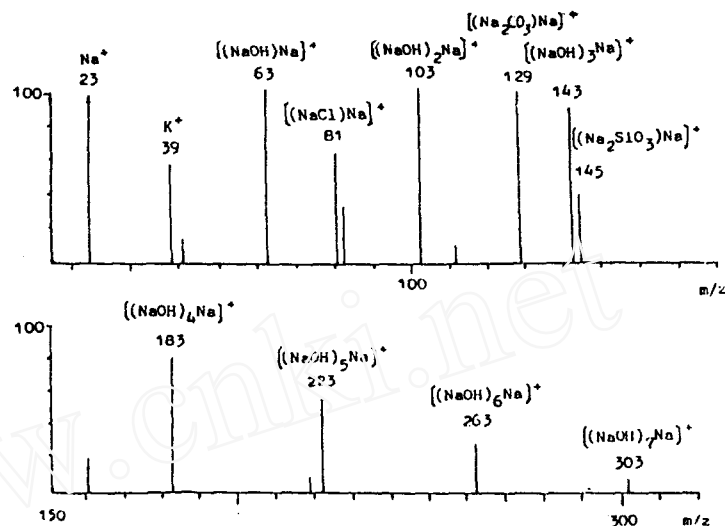


图 2 无机混合物的 FDMS 谱

对另一未知锡电镀液添加剂的 FDMS 分析发现,当发射电流为 0~20mA 时,得到一张重复性很好的图谱,见图 3。从发射电流和分子量分布看,可以推断是壬基苯基聚氧乙烯醚,紫外光谱分析确有苯环存在。然而,发射电流在 28~34mA 时,出现了另一系列的峰,见图 4。与上述已知无机物表对照,即可断定有 NaCl 和少量的 KCl 存在,也就是该未知样品是由一种表面活性剂、二种无机盐混合而成。

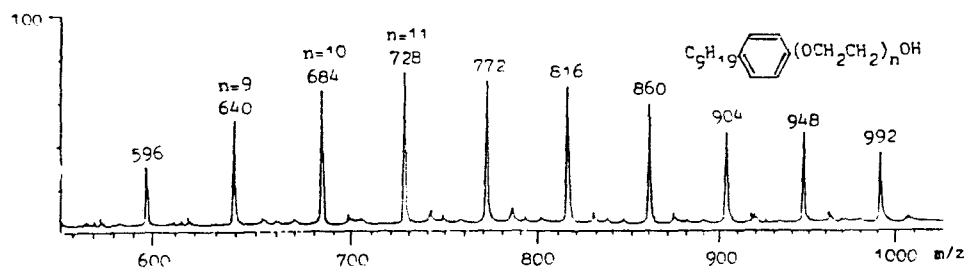


图 3 发射电流 0~20mA 时,从有机无机混合物得到的一些有机化物 FDMS 谱

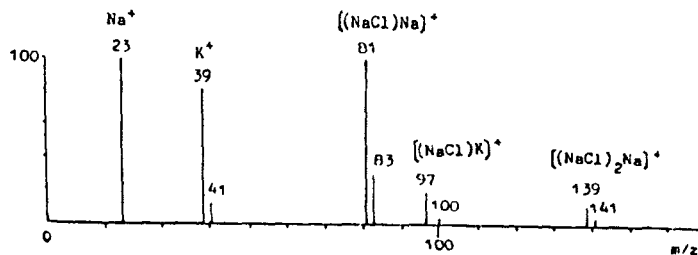


图 4 发射电流 28~34mA,从有机无机混合物得到的一张无机化物的 FDMS 谱

结 论

1. 用 M-80 型双聚焦有机质谱计可以对离子晶体无机盐进行 FDMS 分析。谱图是由一系列离子簇构成, 这些离子具有 $[(AB)_nA]^+$ 通式。混合无机盐的 FDMS 谱会出现 $[(AB)C]^+$ 、 $[(AD)C]^+$ 或 $[(AB)(AC)A]^+$ 的混合离子簇。
2. $[(AB)_nA]^+$ 离子簇 n 的大小和离子强度随离子半径增加而减小。
3. 元素第一电离能的周期性可用于解释 FDMS 实验现象, 电离能低于 11eV 的 I A、VI A 族元素能检测到相应的单个阳离子, 离子强度随电离能降低而增强。
4. 离子源温度升高对无机盐解吸有利。未活化丝也可用于 FDMS 分析, 但涂样较难, 灵敏度较低。
5. FDMS 可用于分析未知无机混合物和无机有机混合物。

参 考 文 献

- [1] H. R. Schulten et al, On Field Desorption Mass Spectrometry of Salts, *Organic Mass Spectrometry*, 10, 649~659(1975)
- [2] D. L. Cocke and J. H. Block, Field Ion and Field Desorption Mass Spectrometry of Inorganic Compounds, *Surface Science*, 70, 363~391(1978)
- [3] Robert J. Cotter and Alfred L. Yergey, Thermal Desorption of Quaternary Ammonium Cations, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6, 1596(1981)
- [4] 李振寰著,《元素性质数据手册》(1984)
- [5] Peifen Zhu and Keman Su, Field Desorption Mass Spectrometric Analysis of Mixture of Surfactants and Inorganic Salts, *Organic Mass Spectrometry*, Vol. 25, 5, 260~264(1990)
- [6] 杨频等著,《性能-结构-化学键》, 474~480(1985)
- [7] 长岛弘三等著, 郑录等译,《无机化学》, 38~39(1979)

FDMS Characteristic of Inorganic Salts of I A and VII A Elements and Inorganic Salts of Other Part of Elements

Peifen Zhu, Keman Su, Huixin Sha and Riri Zhu

(Analysis and Research Centre East China University of Chemical Technology)

Received 30, Jan. 1989

Abstract

The types of ion occurring in the field desorption mass spectra of I A and VII A elements and inorganic salts are discussed. Spectra consist of a series of cluster ions $[(AB)_nA]^+$ (A-cation, B-anion, $n \geq 0$). The cluster ions is increasing with the radius of anions and cations decreasing. The periodical rule of element ionization energy can explain the FDMS characteristic of the kind of salts and predict FDMS characteristic of other group inorganic salts. According to analysis of known inorganic salt, the FDMS analysis of mixture of unknown inorganic and the mixture of inorganic and organic are introduced, as well as their unknown components are also confirmed.