

在铀分析中实测的峰形如图 5 所示,峰形系数约为 0.47,所用狭缝宽度为  $S_1 = 0.1$  毫米,  $S_2 = 0.35$  毫米。由此算出仪器的实际总象差为  $\Psi = 0.0045$  毫米, 与计算结果基本相符。

## 五 结 论

ZhT—1301 质谱计在配备具有 Z 向聚焦功能的离子源透镜系统后,使分析管道中离子传输率由 20% 提高到 50%, 并改善了仪器的象差,如能配备强聚焦离子透镜和点源离化器,有可能使该仪器的灵敏度得到进一步的提高。

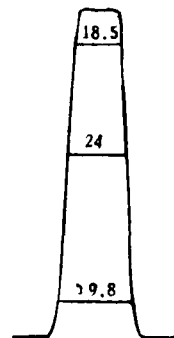


图 5 用二次电子倍增器测得的铀同位素峰形

## 参 考 文 献

- [1] L. Kerwin, Mass Spectrometry, New York, 1963, 125.
- [2] Л. Н. Галь, ЖТФ, № 2, 202 (1962)
- [3] S. Ceement et al J. Mass. Spectro. Ion. Phys, 10, №3, 323 (1973)
- [4] Cross, Rev. Sci. Instr., 2, 2№10, 717 (1951)。

# 低温氧等离子体灰化有机物质

吴明嘉、李玉廷、王子树、董万堂

(中国科学院长春应用化学研究所)

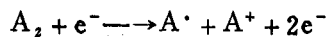
在分析有机物样品中的痕量金属时,为了消除有机物干扰或溶解样品,常采用高温灰化或湿式分解法处理样品。前者是在 500—800℃ 高温灼烧下除去有机物,这种方法常造成一些微量元素损失;后者是在加热下用氧化性混酸处理样品,使有机物氧化分解,大部份酸在加热下挥发,消耗试剂较多,因而易于引入试剂或环境空白。

近年来人们利用低压气体放电产生的氧等离子体的氧化性来分解有机物,广泛用于生物、环境、食品样品的前处理。

等离子体是物质的第四态,由原子、离子和激发态原子、离子组成。总体是电学中性和化学中性的,具有比气体更高的能量和很好的导电性。

低压气体受到电场作用时,气体中的自由电子高速运动,当它碰撞到气体分子、原子时

就把它们外层电子释放出来，而形成离子。电子能量足够大时还能使双原子分子发生如下反应：



其中A·表示原子态气体。

这样气体中原子、离子、电子的浓度急剧地增加，形成了等离子体。这种等离子体中，电子的平均动能比离子、中性粒子的动能大很多。因大部分是分子状态，整个等离子体的温度近似分子温度（比较低），这种由低压气体放电产生的等离子体称做低温等离子体。

氧低温等离子体由于能在较低的温度下（150℃以下）分解有机物，而得到分析工作者的重视。 [1-7]

火花源质谱法消耗样品较少，在分解含有有机物的样品时，采用低温氧等离子体处理样品可以很快除去有机物干扰。我们采用商品高频电源自制了一台低温氧等离子体灰化装置，并试验了它的灰化性能。

1. 低温氧等离子体灰化装置利用 G.PQ2-A 高频加热设备（上海金陵无线电厂）作高频电源，用  $\Phi 7$  毫米的铜管绕制成 28 圈的工作线圈。等离子管是一直径为 4.7 厘米、长 70 厘米的玻璃管。接上真空泵、真空计、氧气瓶银装或一套低温灰化装置（图 1）。

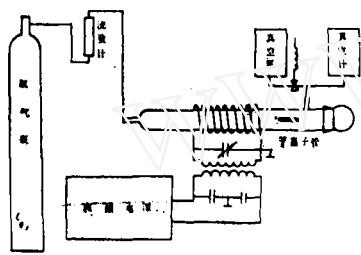


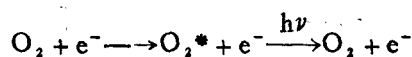
图 1 低温氧等离子体灰化装置

为了使高频电源在最佳工作状态下（即输出功率最大）工作，对所用的工作线圈的圈数和直径进行选择。实验表明谐振时  $I_{a0}/I_g = 4.0$  ( $I_{a0}$  是振荡管阳极电流， $I_g$  是栅极电流)。当工作线圈直径为 8 厘米，圈数少于 28 圈时， $I_{a0}/I_g < 4$ ，此时，虽然能产生氧等离子体，但由于处于过后形态（负载轻），等离子体得到的功效低；当负载过重时， $I_{a0}/I_g > 4$ ，此时氧气不激发，不产生等离子体。当工作线圈为 35 圈，直径为 3 厘米

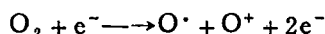
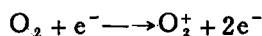
时负载轻。所以选用直径 8 厘米，圈数为 28 的工作线圈。

### 1. 等离子体的产生

等离子体管中的低压气体在高频电场作用下，自由电子得到加速，一部分氧分子在与电子碰撞中获得了能量变成激发态  $O_2^*$ 。激发态氧是不稳定的，很快通过辐射把能量传递出去而返回基态。这时我们就可以看到高频放电的辉光。

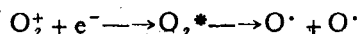


电子能量大于氧分子的键能 5 电子伏时，就会发生下列反应：

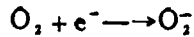


靠新产生的电子就能使高频放电维持下去。

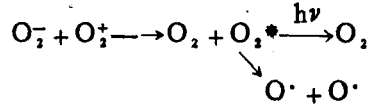
氧分子正离子在被速度较慢的电子中和时能发生下列反应：



氧气是典型的非金属元素，容易捕获等离子体内速度比较慢的电子而形成负离子（形成负离子只需 0.45 电子伏特的能量）

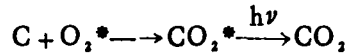


负离子和正离子中和，一部分辐射出光返回基态，有一部分解离成原子态氧。



在整个氧等离子体中包含了  $O_2$ 、 $O_2^*$ 、 $O \cdot$ 、 $O_2^-$  和  $O_2^+$  等多种粒子。

在高频放电管形成氧等离子体时，发出的光是浅粉色的。开始氧化有机物时，等离子体发出的光逐渐变浅最后成为乳白色。这是因为发生了如下反应：



$CO_2$  等离子体的光是乳白色的。经过一段时间灰化后等离子体的光由乳白色重新变成浅粉色时即认为到灰化终点。

## 2. 影响氧化速率的参数

图 2 是高频输出功率对氧化速率的影响。在这个高频加热设备可测范围内，氧化速率随高频输出功率的增长稍有增长。

为了产生有效的碰撞电离，必须使自由电子有足够的动能。电子在受到电位差  $V$  的加速时获得的动能表达为

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = qV$$

$q$ ：电子电荷， $m_e$ ：电子质量  $v$ ：电子运动速度。

由于电子要不断与其他粒子发生碰撞，所以土式只在其平均自由路程中才成立。若电场强度为  $E$  (v/cm) 时，则上式变为

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = q \lambda_e E$$

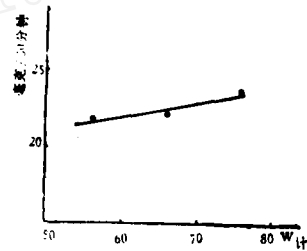


图 2 高频输出功率对氧化速率的影响

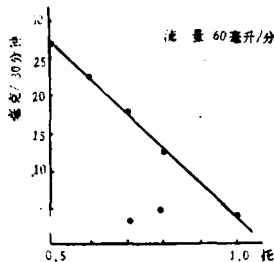


图 3 压力与氧化速率关系

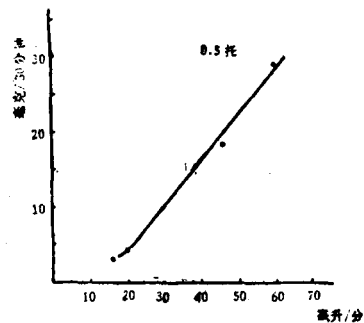


图 4 气体流量与氧化速率的关系

$\lambda_0$  是气体在一毫米汞柱， $0^\circ C$  时的平均自由路程，换成任意压力下的平均自由路程时

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_e}{p}, \text{ 则上式为}$$

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = q \lambda_e \frac{E}{P}$$

电子能量是和  $\frac{E}{P}$  成比例的。一般装置中 E 基本不变，所以要获得高效的等离子体要根据各个装置选择合适的压力。

图 3 是本装置中压力与氧化速率的关系。

图 4 是在一定压力下气体流量与氧化速率的关系。适当提高氧化流量可以加快氧化速率。本工作由于泵的限制（要求保持在 0.5 托），没有做继续提高氧化流量的实验。

图 5 是样品放置位置（相对于工作线圈的中心）与氧化速率的关系。在工作线圈  $\frac{1}{4}$  处电场强度最大，等离子体浓度最大，因此氧化速率也最高，但是温度也高。

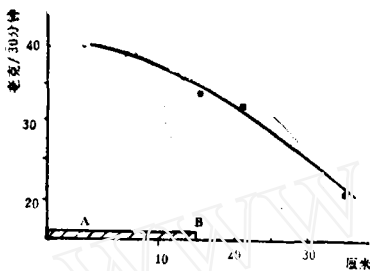


图 5 样品位置与氧化速度关系

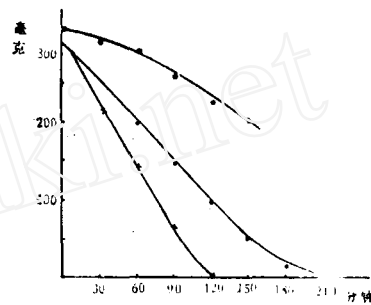


图 6 蔗糖、石墨灰化曲线

最后选定的灰化条件是： $I_{ao}/I_g = 4$  或稍小于 4；氧气流量 60 毫克/分钟；压力小于 0.7 托，样品放在距线圈右端 5~10 厘米处。

在此条件下进行了石墨、蔗糖、薄膜滤纸的灰化实验。图 6 是石墨棒、石墨粉、蔗糖的灰化曲线。灰化温度在 105℃ 以下。

用一份 USGS 标样 G-2 与 5 份铝粉混合，研磨后压成电极进行质谱分析，结果列于表 1。

表 1 G-2 不同处理方法的质谱测定结果 (ppm)

元 素	G-2 文献值	没经处理	低温灰化 45 分钟	马弗炉 500℃ 2 小时	马弗炉 800℃ 2 小时
Sc	3.7	10	8	14	7
Ti	2780	$2.7 \times 10^3$	$3.1 \times 10^3$	$3.7 \times 10^3$	$4.3 \times 10^3$
Y	12	$1.3 \times 10$	$1.8 \times 10$	$1.4 \times 10$	$1.2 \times 10$
Nb	13.5	$1.2 \times 10$	$1.2 \times 10$	$1.3 \times 10$	$1.1 \times 10$
Cs	1.4	$7.2 \times 10^{-1}$	$5.6 \times 10^{-1}$	$5.1 \times 10^{-1}$	$4.4 \times 10^{-1}$
La	96	$9.4 \times 10$	$9.1 \times 10$	$8.2 \times 10$	$8.6 \times 10$
Ce	150	$1.2 \times 10^2$	$1.4 \times 10^2$	$1.1 \times 10^2$	$1.0 \times 10^2$
Pr	19	$1.5 \times 10$	$1.2 \times 10$	$1.2 \times 10$	$1.8 \times 10$
Nd	60	$3.8 \times 10$	$3.8 \times 10$	$2.6 \times 10$	$2.4 \times 10$

注：低温灰化，500℃，800℃样品是铺在薄膜滤纸上进行灰化的。

## 参 考 文 献

- [1] C. E. Gleit and W. D. Holland Anal. Chem, 34 (11) 1454 (1962)
- [2] 穗积启一郎ほか, 析分化学, 21, 206 (1972)
- [3] 平冈贺山ほか, 分析化学, 19, 349 (1970)
- [4] 黄金旺等, 分析化学, 22, 1586 (1973)
- [5] 及川纪久雄ほか, 分析化学, 25, 630 (1976)
- [6] R. R. Walsh et al, Anal chem, 48 (7) 1012 (1976)
- [7] 今井佐金吾, 分析化学, 27 (10) 611 (1978)
- [8] 穗积启一郎, 化学の領域, 25 (8) 713 (1971)

# 用三级四极质谱计分析混合物时 负离子的碰撞活化解离

Donald F. Hunt, J. Shabanowitz, A. B. Giorani

(美国弗吉尼亚大学化学系)

**【摘要】** 本文介绍了用四极质谱计部件制成的一种新型多分析器质谱计, 报导了用这种仪器得到的负离子碰撞活化解离 (CAD) 谱, 提出了酮类、酯类、硝基酚类和糖的  $M-1^-$  离子 CAD 的新的反应机理, 讨论了负离子的气相 Diekmann、反 Aldol 和反 Diels—Alder 反应, 叙述了在未经预先抽提或色谱分离的条件下直接分析工业淤渣中浓度为 100ppb 的几种重要污染物的方法。

近来, 由离子源、质量分析器、碰撞气体室和第二质量或能量分析器所组成的串联质谱计 (MS/MS), 已能代替气相色谱—质谱法 (GC/MS) 或液相色谱—质谱法 (LC/MS) 用来分析复杂混合物中的有机物<sup>[1-9]</sup>。在 GC/MS 和 LC/MS 技术中, 混合物的各组份先要进行色谱分离, 然后将各组份电离并由其分子量和碎裂类型来鉴别; 在多级质谱计中, 混合物的所有组份先被同时电离, 然后电离了的每一混合组份在分析器中进行分离, 并在气体碰撞室中进行碰撞活化解离 (CAD), 最后对所产生的碎片离子进行质量或能量分析而鉴别。

如果在最初电离阶段每种组份均能产生表征其分子量的单一离子, 那么用 CAD 来进行混合物分析是最有效的。要做到这一点, 一种办法是用  $MeO^-$ <sup>[10]</sup> 和  $OH^-$ <sup>[11]</sup> 这类强布隆斯特碱 (Brönsted bases) 从样品分子中拉出质子而将它转变为偶电子负离子:

