

我国无机质谱的发展概况

杨存安 王永安

一、前言

六十年代初,为实现国家科学技术十二年发展规划,要求对半导体材料、高纯金属及高纯物质进行研制和测定,并要建立有关的生产厂,这就迫切需要采用火花源质谱法进行检测。当时外国对我封锁禁运,只有依靠自己的力量去完成这一历史使命。为此,早在1964年,我国就着手火花源双聚焦质谱仪的研制工作,按照用户要求,中科院科仪厂经过全国性的重点调查,于1965年开始自行研制,此后上海冶金所和上海电光所也相继研制,进行了小批量生产,仪器灵敏度达到 $10^{-7} \sim 10^{-8}$,初步满足了当时的急需。

由于科技发展和建设需要,质谱分析应用日趋广泛,1967年后从日本、英国先后购入十台火花源质谱仪,加上国产仪器共二十余台,为国家建设进行应用分析,特别是在半导体、原子能、冶金、地质、生物和环保等领域中做了大量的固体、粉末、液体及生物样品的定性、半定量和定量分析工作。它同其后不断发展的二次离子质谱、电感耦合等离子体质谱及原子探针-场离子显微镜等无机质谱分析技术,均成为我国不可缺少的先进分析手段,在许多领域中发挥了十分重要的作用,取得了一系列重大成果。现按其发展过程作一概述,献给中国质谱学会成立十周年。

二、火花源质谱分析

七十年代以来,火花源质谱分析在我国得到广泛应用,大体可分为三个阶段。

1. 初期以半定量分析为主,并开始定量分析,进行了许多应用分析,例如:(1)半导体材料的纯度分析,在京津地区成立了硅协作组,为剖析硅和提高硅质量提供了大量分析数据;(2)定量测定用作核反应堆压力管的锆铌合金中的微量元素,以满足中子吸收截面、耐腐蚀及机械强度的需要;(3)分析猪肝和人发等生物样品中的微量元素,为病理学、环境医学和法庭医学提供了重要信息;(4)在地质、采矿、冶金等方面的多种应用,有效地促进了生产和科研的发展;(5)配合进行援外任务,如七十年代初,我国为罗马尼亚建立半导体锗厂,为此除了需向罗方提供用其它方法检测的数据外,还必须提供质谱数据,有关单位接受国家下达的这一紧任务后,当即利用科仪厂生产的第一台火花源质谱仪提供了满意数据,配合国家圆满地完成了这项援外任务。

2. 七十年代后期,随着生产和科技的发展,研究的问题更加深入,仅半定量分析已不能满足要求,因而定量分析得到大力发展。这一时期的主要工作如:采用火花源质谱法作为重要检测手段之一,完成了国务院提出的对小麦中有害元素钼的定量分析,配合解决了合理用肥和避免某些毒素损伤人体健康的问题;对松花江源头地区大气飘尘的研究、煤灰和大气降尘中微量元素的分析,直接为我国环境监测和环境保护提供了必不可少的数据;

对荧光材料——稀土化合物氧化钇中的杂质测定和对银粉纯度的分析等都具有很高的经济价值。需要指出的是,在定量分析解决与国计民生有着重大关系的某些课题的同时,分析方法和技术水平也取得了一些新进展,主要有:(1)在样品制备方面,将低温氢离子体应用于火花源质谱分析,提出了还原处理绝缘体样品的一种新方法,它有不易引起样品沾污、灵敏度高、减少试剂空白和干扰谱线等优点。(2)在定量分析方面,掌握了国际上较先进的同位素稀释火花源质谱法,其优点是不需要标准样品,可提高分析的准确度,灵敏度亦有提高,从而弥补了火花源质谱法准确度欠佳的不足;此外,我国还首先将光谱中的增值法应用到火花源质谱定量分析中,扩大了火花源质谱法的应用范围。例如为提高钽电容器的耐压性能,用增值法测定了钽粉中的磷,采用高纯金属粉稀释样品,使质谱法不但能分析微量元素,也能分析高含量(百分之几)元素。(3)在数据处理方面,进行了不少开发工作,例如用计算机读谱,一些用户先后编制了具有多种数据处理功能的分析程序,它能以回归试剂特性曲线斜率相关系数和标准偏差进行半定量及定量计算、进行相对灵敏度系数计算和自备相对灵敏度系数校正等;有的用户还利用 PDP11/04 电子计算机编制了一套计算程序,大幅度缩短了数据处理时间,分析效率明显提高。通过计算机应用和各种分析方法的改进,不但使准确度得到改善,分析灵敏度也提高 1~2 个数量级,以上表明火花源质谱分析已进入了一个新阶段。这一时期,一些有关的基础研究也在起步。

3. 进入八十年代,火花源质谱的应用和研究不断深入和提高,在生命科学、生物医学和环境保护等领域中也有所创新。例如对猪肝样品的定量分析,不用传统的灰化法,而是采用适度碳化技术,不仅获得导电性良好的样品,还提高了方法的灵敏度,对食品医学和卫生防疫具有很高的价值;在药物分析方面,对人参中发挥奇特药效的微量元素也作了定量分析;在金矿分析中,采用化学分离-火花源质谱法成功地定量分析了自然金中的痕量元素。前已提及的同位素稀释火花源质谱法,特别适用于高纯物质分析、高精度分析及标准物质分析,是标准物质定值分析不可缺少的手段,在这一时期得到了广泛应用。例如对人发、土壤、牛肝、甘兰、镉大米、胡椒、茶叶和稀土化合物氧化钇等标准物质的定值分析,灵敏度达 $10^{-5} \sim 10^{-6} \%$ (微克/克),相对标准偏差 5~10%,对标准物质分析误差如此之小,标志着我国无机质谱分析水平已达到一个新的高度。

纵观二十余年来火花源质谱在我国的发展和应用,在四化建设事业中发挥了重要作用,取得了显著的经济效益和社会效益。例如秦山核电站柔性石墨中硫的分析、国产化桑塔纳轿车外壳材料镁合金的分析、太平洋卫星转播站材料钛的分析、飞机导弹外壳材料均匀性的分析等,无一不是用火花源质谱才得以顺利进行。又如在锆出口贸易中,最终是以火花源质谱数据作为仲裁值,才使锆出口创汇 30 余万美元。在从边角料提取纯铈的工艺试验中,利用火花源质谱法指导工艺改进,使铈纯度获得提高,经济效益达 128.74 万元,节约大量外汇。可以说,火花源质谱分析所取得的各项成果,无疑都是对国家建设的重要贡献。鉴于上述成就,不少单位分别获得了中科院重大科技进步奖和部级科技成果奖。

虽然火花源质谱分析取得了不少成果,但它难以解决半导体材料和超导材料中杂质元素的表面分布和深度分布的一些课题,在某些分析应用中也有一定的局限性,因此必须采用新的分析方法,即二次离子质谱技术。

三、二次离子质谱分析

由于二次离子质谱对微区、薄层和微量样品中杂质的表面分布和深度分布显示了独特的优点,在仪器商品化不久就被人们所重视。1973年我国进口了第一台离子探针,几年中在下列方面发挥了作用:(1)微区范围内的微量元素分析,如测定半导体杂质元素的均匀性、检测精密合金中的微量杂质元素、检测阴极基金属材料中的激活元素的均匀性等;(2)样品表面微量元素及轻元素同位素分析,通过研究半导体硅外延片背面“吃硅”与制管成品率之间的关系,有关单位据此改进了工艺,制管成品率由原来的20%提高到70%左右;通过研究某镍矿的紫硫镍铁矿石表面的化学状态,发现矿石表面氧化层的存在是选矿收效低的主要原因,据此改进选矿工艺流程后,使选矿收得率有了显著提高;(3)各种浓度下的各种元素的深度分析,研究了在硅中注入硼时离子注入能量与注入深度的关系,事实证明二次离子质谱是一种快速而且准确的分析方法,采用此方法求得了硼离子在 SiO_2 —Si双层材料中注入深度与 SiO_2 厚度之间的经验公式;(4)微区范围内的轻元素分析,测定了某晶体中的氢氘比和钽酸锂中锂、氧的分布等。

鉴于国内对二次离子质谱分析的迫切需要,不能仅靠进口仪器,因而于1978年我国开始自行研制这类仪器,首先由中科院科仪厂制成LT-1型离子探针,其主要指标达到国际水平,为我国无机质谱分析提供了新的有力工具。上海新跃仪表厂也相继仿制了法国300型仪器。

进入八十年代,二次离子质谱广泛应用于生产、科研和国防等各领域,进行了大量卓有成效的工作,诸如对进口X射线增强管靶面的剖析,取得了指导性的数据;检测航天和国防工业中的钛合金精锻防护润滑剂的渗入深度,解决了钛合金精密锻造的工艺难题;对GaAs单晶中氧含量的定量分析,为保证半导体器件原材料的质量和改进工艺提供了不可缺少的依据;硅片表面杂质沾污分析,在硅片的切片、磨片及抛光工序中,可据此选择减少表面杂质沾污的最佳工艺,以尽可能避免硅片受热时杂质向内部扩散,从而保证器件质量;在半导体失效研究中,对半导体金属封装镀金表面进行了高温失效分析,查明了铜在金表面的富集是产生高温失效的主要原因;对金属材料的大量分析和研究,例如Ti-30Mo合金微区氢的定量分析、金属中氢行为的研究、稀土元素在高速钢晶界行为的二次离子质谱分析等,在金属性能、金属冶炼、金属学及热处理、新钢种开发等方面取得了一系列重要成果和明显效益,获得好评和奖励。此外,仪器生产厂和用户共同对稀土离子交换薄膜标样与二次离子相对产率进行测量,其平均标准偏差小于20%。近年来,离子探针还用于超导材料表面稳定性和结合能的研究,实验指出超导临界温度 T_c 与金属元素(Y, Ba, Cu)结合能有关,这表明离子探针的应用领域在不断扩大……等等,不一而足。在离子探针定量分析问题上,从八十年代初也开始了多方面的探讨。

尽管离子探针在生产和科研中发挥了重要作用,但仍满足不了日益发展的需要,而且国际质谱科技也在迅速进展,为进一步提高我国质谱分析水平,必须不断采用新的质谱技术。

四、无机质谱新技术的应用

近年来虽有辉光放电质谱、溅射中性粒子质谱、激光激发的离子探针等无机分析新手段,但在我国开始应用并取得良好开端的是电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS),利用它测定了相当数量岩矿样品的铅同位素比以开发其在探矿寻矿方面的应用;还对水、稀土单矿物等样品进行了元素分析工作;此外也用于分析植物标准样品中的痕量元素,显示了ICP-MS超痕量检测和快速测定同位素比的能力。ICP-MS的优点对液体样品,例如对水尤为突出,不但可以一次测定多元素,其灵敏度比火花源质谱高1~2个数量级,而且灵敏度的选择性不大。在某些固体分析中,一些技术问题尚待解决,看来这种分析方法是有应用前景的。近些年来,利用国产的性能达到国际水平的原子探针-场离子显微镜,在固体表面分析研究方面也取得了引人注目的成就。

十年来,无机质谱专业委员会组织并参加了多种形式的国内外学术交流活动,进行了包括研究生在内的人才培养工作,还举办了不同形式的培训班,编写了专业书籍《质谱学及其在无机分析中的应用》和《二次离子质谱与离子探针》,所有这些都对我国无机质谱的发展起了积极作用。

总之,二十余年来,我国无机质谱事业和同行一样得到了迅速发展,为国家建设作出了应有的贡献,所取得的各种成就远不止本文所述,但因限于篇幅,未全列举。

在中国质谱学会成立十周年之际,回顾我会的成立又是与无机质谱的发展紧密相连的,正是在中科院科仪厂批量生产火花源质谱仪的1977年,厂方科技人员与用户密切结合进行调试时,大家感到当时我国质谱同行在人员队伍和仪器设备方面已有相当规模,但尚无自己的学术组织,这将影响我国质谱事业的发展,于是由科仪厂、中国科大、有色院和北京605厂共同发起,草拟了“成立中国质谱学会的报告”并积极四处奔跑,得到全国三十几个同行单位的一致响应和大力支持,著名核物理学家钱三强教授也给予热心关注,经过审批和一年多的努力,终于在1978年由中国科大组织召开了成立学会的筹备大会,为1980年学会正式成立打下了基础。的确,中国质谱学会的成立是我国质谱事业经过艰苦历程进而兴旺发达的重要标志,也为我国质谱事业的发展创造了条件。

当前国民经济和科学技术的发展日新月异,无机质谱工作与形势发展的要求尚有差距,我们有信心以学会为纽带,同心协力,艰苦奋斗,不断创新,为振兴我国无机质谱事业作出新贡献!