

# 质谱学与四化建设

——庆祝中国物理学会成立五十周年——

## (一)

质谱学是分析物质组分、鉴定分子结构和研究其相互作用的一门应用科学，它包括质谱仪器和质谱分析技术两大部分，而质谱仪器的发展对质谱分析技术起了非常重要的作用。

英国物理学家Thomson于1910年制出第一台质谱仪器——抛物线仪，他用这台仪器发现氮是由两种质量不同的粒子所组成，这是首次在自然界中发现存在着稳定同位素。这一发现对物理学的发展起了很重要的作用。1918年英国物理学家Aston研制出第一台具有聚焦性能可以精确地测定同位素质量的质谱计，并测定了50多种元素，得出敛集率曲线。这一工作对现代科学的发展具有重大意义。与此同时，美国物理学家Dempster制成一台 $180^\circ$ 磁偏转单聚焦质谱计，它不仅能分析元素同位素，而且能准确地测定同位素相对含量，他用这台仪器测定了50多种元素的同位素及其丰度，制成第一张同位素表。为了提高仪器性能，很多人在质谱仪器的离子光学理论方面也做了不少工作，如1930年，Barber提出均匀扇形场对单能离子束有方向聚焦作用，1934年Stephens进一步研究了扇形场的聚焦特性，并给出球差和质量色散公式，同年，Herzog和Hintenberger系统地研究了电场和磁场组合的离子光学特性，但是由于当时科学技术水平所限，其中一些理论没有实现。这一时期质谱学发展比较缓慢，其应用主要局限在探索元素同位素，测量同位素丰度等方面。1940年Nier制成一台扇形磁偏转质谱计，由于他采用了新型气体轰击离子源和双接收器，对供电和测量系统也做了改进，使这台仪器的灵敏度和精确度都有了很大提高，而成为工业质谱计的兰本。在此基础上，1942年就出现了第一台工业质谱计，这标志质谱学进入一个新的发展阶段。二次大战前后，在迅速发展的原子能工业中，质谱学成为测定核原料的有效手段，发挥了重要作用。不久，Brown和Хиппл相继成功的用质谱法测定了汽油烃类的组成和钢中杂质，使质谱学的应用从物理学扩大到化学和冶金学领域，质谱学在科技界引起了普遍的重视。随着科学技术的发展，质谱学的应用领域不断扩大，对质谱仪器的需要量也日益增加。而这些科学技术领域里的新成就，特别是现代电子技术、真空技术、计算机、材料科学以及精密机械等方面的进展，又为研制高性能、高水平的质谱仪器创造了条件。离子光学、电离和离子探测技术等方面也取得了很大进展，如Matsuda对边缘场的研究成果以及电透镜的引进等，使离子聚焦理论得到进一步完善和发展。采用傅利叶变换法，使回旋质谱计的分辨本领从几百提高到几十万。在电离技术方面已有电子和电子解吸电离、化学和化学解吸电离，场致和场解吸电离，快原子轰击电离以及光致电离等。在离子探测技术方面，已有亚稳离子检测，负离子检测，碎片离子检测，离子碰撞激发以及离子动能谱检测等，检测离子灵敏度最高可到单个离子。高性能、多功能的质谱仪器不断涌现，如测量精度可达1 ppm的同位素质谱计；可鉴定有机分子结构，分辨本领为15万的有机高分辨质谱计；可测微量杂质仅几十亿分之一（ $10^{-10}$ ）的固体微量质谱计；可分析固体微区（ $1\mu$ ）杂质分布和深度（几十埃）分布的离

子探针质谱微分析仪，可测定在几十微秒内快速反应成份瞬态变化的飞行时间质谱计以及专用于测量质量精度为 $10^{-9}$ 原子质量单位，分辨本领为 $10^6$ 以上的大型质谱计等。另外，质谱仪器与近代其它仪器互相取长补短，组合成更具特点的新型仪器，如色谱（气相或液相）——质谱——计算机联用仪，它具有高灵敏度、高分辨本领和高速分析等特点而成为近代分析有机混合物分子结构最有力的工具；激光探针质谱分析仪不仅分析速度快，其灵敏度更是独一无二，样品量只需 $10^{-18}$ 克就可得到分析数据；场离子显微镜原子探针不仅能观察到固体表面的原子排列图象，而且能测出各种原子的表面分布和深度分布。

目前，质谱学已经成为近代物质研究非常有效的手段，它几乎渗入到所有的科技领和工、农业和国防部门。质谱学在世界许多国家都受到高度的重视，据统计，80年质谱仪器总销售额高达1.6亿美元，比十年前增长十倍！

## (二)

质谱学在我国还是一门年青的应用科学。解放前，我国没有任何类型的质谱仪器，也没有从事过任何质谱分析工作。解放后，由于我国科学技术的迅速发展，特别是原子能事业发展的需要，积极促进了这一学科的发展。五十年代末期，质谱学加入了我国科学技术的行列，三十多年来取得了很大的进展。目前，质谱学已经在我国的物理、化学、生物、地质、冶金、医药卫生、石油、化工、环保、电子学、真空、航空、材料科学和表面科学等科技领域以及工业、农业和国防的许多部门中得到广泛的应用，成为我国现代科学技术的一个重要组成部分。

我国质谱学从零开始发展到今天，已经有了一支具有一定水平的科技队伍和相当的物质基础。科技人员近3,000人，拥有质谱仪近400台，价值约一亿元。1980年9月成立了中国质谱学会，并创办了会刊《质谱》杂志。

**质谱仪器的发展** 五十年代末期，为了满足原子能和地质等部门的急需而引进了几台同位素质谱计，有些应用单位如中国科学院原子能所、地质所、电子所以及北京地质学院等单位也分别研制了Nier质谱计、回旋质谱计和射频质谱计等小型专用仪器。为了满足同位素分析的需要，由中国科学院科学仪器厂和北京分析仪器厂合作，于62年仿制了大型同位素质谱计，并进行了批量生产。65年研制了超高灵敏度质谱探漏仪、四极质谱计和化学质谱计。六十年代末研制成功了第一台自行设计的大型火花源双聚焦质谱仪和炼钢及呼吸测空等11种专用质谱仪器。在党中央提出工作重点转移到四个现代化之后，质谱学发展的步伐更快了，多种大型高性能的新质谱仪器相继出现，如离子探针质谱微分析仪、色谱—质谱联用仪、直接成象离子质量分析仪、高分辨有机质谱计以及飞行时间质谱计等。电子计算机也开始在质谱仪器上得到应用。迄今为止，已经研制成功40多种质谱仪器，生产了分析用的质谱计200多台，质谱探漏仪800多台。全国有七个研制生产单位，科技人员500余人，另外还有十多个应用单位研制小型专用质谱仪器。

**质谱学的应用** 五十年代末，质谱学主要是在同位素分析方面得到初步应用，而今质谱学几乎渗入到科学技术的各个领域，质谱分析也由原来单一的同位素分析发展为同位素质谱分析、无机质谱分析和有机质谱分析等三个专业分支，分析技术水平也有很大提高。

**同位素质谱分析** 同位素质谱分析在原子能、地质以及农业等方面已经得到较为广泛的应用，在石油开发、生物、水文、化学以及医学研究等方面的应用也已经开始。这一专业共拥有近200台质谱仪器。

原子能方面，质谱法对核材料铀、锂、钷、钍等进行了富有成效的分析，为原子能事业的

发展起了十分重要的作用。对99.995%Li<sup>7</sup>高纯样品的分析,分析精度可到±0.0005%;对锂进行同位素成份分析和定量测定,样品为Li<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>及LiNO<sub>3</sub>,用样量 $1-4 \times 10^{-8}$ 克,测量精度优于±0.8%;对核燃料U<sup>235</sup>富集度检验的重要性,这是众所周知的。U<sup>235</sup>含量为0.4%以上的样品,精度可达0.1%。对痕量钍、铷和铀的测定,发展了同位素稀释质谱法,使检测灵敏度大大提高。如用该法分析特纯水中痕量铷,灵敏度高达10—12克/毫升;测定矿石中痕量钍用Th<sup>230</sup>做稀释剂,其绝对检出限可到 $5.3 \times 10^{-9}$ 克;对矿石、矿渣、岩石微粒、粉尘以及工业废水中的痕量铀进行测量是采用U<sup>235</sup>做稀释剂,检出限可达 $4.3 \times 10^{-9}$ 克。同位素稀释法不仅对核材料痕量分析的灵敏度为其它方法所不及,而且对很多其它元素痕量分析的灵敏度也是最高的。

地质方面,测定地质年令已经建立了K-Ar、U-Th-Pb和Rb-Sr等三种同位素年令测定方法,为我国地矿年代的确定提供了大量可靠的依据,如对珠穆朗玛峰地区岩石年代及其前寒武纪古老变质岩系的变质时代的研究,用同位素稀释法测定我国内蒙及江西地区伟晶岩和花岗岩中云母类矿物和全岩的年令,以及对吉林陨石中铷和铀同位素的测定等。

农业方面,稳定同位素示踪质谱分析已成为农业科学研究中不可缺少的一种手段,如以N<sup>15</sup>做示踪原子,质谱分析N<sup>15</sup>研究肥效和植物的新陈代谢。

**无机质谱分析** 无机质谱分析是由于冶金、半导体、原子能等科学技术的发展,对微量杂质或痕量元素的分析要求愈来愈高,而在60年代中期开始成长起来的。目前这一专业拥有质谱仪器近30台,为冶金、半导体、地质、生物、环保等领域做了大量的固体、粉末、液体以及生物等样品的定性、半定量和定量分析,70年代开展了微区、逐层和微量小样品中杂质表面分布和深度分布的分析。

对半导体材料硅、锗、砷化镓、镓、铟、石墨及石英等进行了杂质半定量分析,有力配合了这些材料的提纯。如采用化学质谱法定量测定硅中杂质硼和磷,绝对灵敏度分别达到 $1.5 \times 10^{-10}$ 克和 $3 \times 10^{-9}$ 克。

采用同位素稀释法和内标法定量分析了稀土,测到21种杂质元素。另外,测定了小麦中的微量钍,先将小麦灰化加入高纯银粉制成样品,可测到其中含量仅为 $5 \times 10^{-8}$ 的钍。

对高纯氧化钇中14个稀土元素做了定量分析,测定下限为0.1ppm,采用高纯铟粉作辅助导电材料,对国内外彩色电视荧光粉中的杂质作了分析。

此外,用质谱法分析了高纯气体,如H、Ar、He中痕量杂质,灵敏度可到ppm,为这类气体纯化提供了有用的资料。

**有机质谱分析** 有机质谱分析在我国质谱学中最年青的一个分支,只有十多年的历史,但是发展最快,目前它已拥有近百台大中型仪器和近千人的科技队伍,建立了30,000多条的有机质谱数据库,在人工智能检索方面也取得进展。有机质谱在石油、化工、生物化学、药理学、环境科学、食品、农药、毒物学、高分子化学、染料化学、有机地球化学、金属有机化学、宇宙化学等领域里得到广泛的应用并取得了不少成果。例如,河南林县是我国食道癌高发区,为此,国家组织了很大的队伍探索其病因,经用质谱法对该地区的食品和环境可能存在的致癌物进行分析,发现在其经常食用的酸菜中含有一种铁硫亚硝基化合物,它能与二级胺作用生成亚硝胺(致癌物)。已测出这一化合物的含量为0.1~4ppm,这在自然界中是首次发现的,已引起国际上的重视。

用质谱法检查出酱油中有一菌种会产生强烈致癌的黄曲霉素,现已停用此菌种。

多氯联苯对环境的污染已引起了很多国家重视,并确认采用质谱法进行监测。我国也开

始了这种监测。

用质谱法分析中药成份及其结构是非常有效的方法,如测定了中药细辛的挥发油,发现有的含有大量黄樟醚(致癌物)。测定了从我国特有的喜树和喜树果中分离出的抗癌成份和从两面针中分离得到的两面针碱氯化物、6-甲基-5,6-二氢白屈芽红碱等抗癌物的结构。另外还对治疗冠心病的新药丹参酮Ⅱ-A 磺酸钠、治疗慢性支气管炎的白花丹酸、治疗肝炎的五味子、抑制结核杆菌生长的紫金牛素、止血用的救必应乙素等中草药的有效成份进行了化学结构鉴定。这些分析为研究中草药药理、控制中药质量起了重要作用。

采用性外激素来诱杀害虫,被称为第三代农药。甘蔗黄螟是珠江三角洲蔗区的主要虫害之一,采用质谱分析测出其性外激素的化学结构,已能人工合成。对玉米螟、马尾松毛虫、草原毛虫等性外激素的测定也取得了初步成果。

几年来有机质谱为我国各油田的原油评价提供了大量烃类组成的数据,建立了一套汽油、煤油、柴油及润滑油的烃类组成的质谱分析法,并系统总结了我国各大油田的石油组成特点,为制定合理的炼油工艺和加工流程提供了依据。在石油勘探开发方面,通过对原油和生油岩中的生物标记化合物——间异戊二烯烷烃、萜烷、甾烷、甾族芳烃、噻啉及某些羧酸类化合物的分析,可以为石油地质勘探提供油源、成熟度、运移油田类型等有用资料,而质谱法已经和正在成为分析这些生物标记的有效方法。

### (三)

卅多年来,我国质谱学得到了迅速的发展,为我国社会主义建设做出了贡献,但是也应该看到,目前的状况不仅与国际先进水平相比差距还很大,而且也不能适应四化发展的需要,我们还有许多工作要做,比较重要的有:

质谱学理论研究仍处于空白,新技术的研究力量也相当薄弱,因而目前在仪器方面表现为老是跟在别人后面追,创新少。在应用方面则水平不够高,领域还不够广泛。为此,应该把全国有关单位组织起来进行分工,逐步建立专业队伍,有计划地开展研究创新工作。

国产质谱仪器不仅质量,而且数量远不能满足目前需要。更为严重的问题是近几年来国内市場已被外国仪器所占领,对此必须引起足够的重视,一方面应该制定保护民族仪器工业的政策,另一方面应组织国内研制单位,分别就需要量大的几种质谱仪器集中力量进行技术攻关并形成生产能力。

质谱学的应用十分广泛,也十分分散,目前没有一个机构对全国进行统一管理,以致仪器分配很不平衡,课题重叠,造成人力物力的浪费。建议各省市重点支助条件较好的单位,相对地集中一些技术力量和先进质谱仪器,逐步形成分析中心,重点解决如质谱学情报、质谱标样、质谱数据库、重大课题的研究突破以及培训科技人员等带普遍性的问题。

国内现有大量新老质谱仪器,但是仪器的改进、维修和备用另部件的供应既无计划,更无固定单位。国家应组织力量建立维修服务点,并安排研制单位生产必须的备件,以充分挖掘现有仪器的潜力。

进一步扩大质谱学的科技队伍并提高其水平。为此需要加强国内外学术技术交流,加强普及教育,做好质谱学有关书刊的出版以及干部培训工作。

在四化建设中,质谱学任重道远,全国质谱学工作者要加倍努力,增强团结,互相学习,互相促进,为提高中华民族的科学技术水平,为祖国实现四化做出新贡献。

《质谱》编辑部