

气相色谱——质谱联用技术在 六氟化硫气体痕量杂质分析中的应用

王继宗、岳辅鹏、夏书纲

(北京劳保所)

【摘要】 六氟化硫是一种新的优质电器绝缘材料,在很多科技领域和工业部门中得到了十分广泛的应用。本文介绍了采用色谱—质谱联用技术,分析得到了其中的十四种杂质组分,对六氟化硫的安全管理和质量监督具有重要的意义。

一、引言

六氟化硫(SF_6)在常温常压下是一种无色、无嗅无味、无毒、不燃、化学上极稳定的气体。六氟化硫分子的单硫多氟对称结构又使其具有极强的电负性,从而赋予它优良的电绝缘和灭弧性能。目前六氟化硫作为一种绝缘介质在国防、冶金、高能物理、电子技术,特别在高压电器等领域中均已得到广泛应用,具有十分广阔的发展前途。

然而,这种气体在其合成、充装、运输和使用过程中会混入或分解产生多种杂质,其中不少毒性很大,腐蚀性很强。它们的存在不仅会给设备和材质带来不利影响,而且直接危害职工健康。为此必须对使用过的和未使用过的六氟化硫的质量实行严格的管理和监督。

六氟化硫中杂质的定性分析,国外主要采用制备色谱与红外光谱联用的技术或单纯的红外和质谱分析^[1~4],测定的杂质数量较少,而且往往会因相互干扰而影响测定。采用色谱—质谱联用技术的报导更少^[5],且仅测得四、五种杂质组分。日本学者用 ^{19}F 核磁共振波谱法成功地检出了多种杂质^[6],但样品制备极为困难。

二、实验及结果

本实验工作首先利用日本GC-5A气相色谱仪筛选出对六氟化硫杂质组分分离效果良好的癸二酸二异辛酯—硅胶和Porapak-Q两种色谱分离柱并确定了操作条件。而后在国产ZHD-01S型单聚焦色谱—质谱联用仪上对不同 SF_6 气体样品进行了分离测定,获得了基本数据。

由于 SF_6 和大多数含硫低氟化物具有很强的电负性, 加上气体样品不易浓缩, 致使色谱部分的总离子流检出灵敏度明显下降。为了克服这一障碍, 我们将 GC-5A 与 ZHD-01S 串联起来, 由色谱检测器给出峰信号, 再据此进行质谱扫描, 取得了比较理想的结果。

此外, 我们在日本 JMS-D300 和美国 Finnigan4021 型色谱-质谱-计算机联用仪上进行了 EI 源和 CI 源负离子检出等实验测定, 对上述实验结果作了必要的补充和验证。

色谱-质谱联用操作条件如下:

色谱部分:

(1) Porapak-Q 或 QS (荷兰产品), 不锈钢填充色谱柱, 柱长 2 米, 内径 3 毫米, 柱温 50°C ; 柱前压 ~ 1 公斤/厘米² (ZHD-01S) 或 0.8 公斤/厘米² (JMS-D300); 载气 (氮) 流量, 20~30 毫升/分

(2) 癸二酸二异辛酯-硅胶 (60~80 目), 柱温 $40\sim 50^\circ\text{C}$, 其它条件同 (1)。

质谱部分

(1) ZHD-01S: 电子轰击源, 加速电压 4000V; 电离电压 43~70eV; 发射电流 0.6 mA; 离子源温度 170°C ; 真空度 $10^{-6}\sim 10^{-7}$ 托; 扫描时间 3 秒。

(2) JMS-D300: 电子轰击源, 加速电压 3000V; 电离电压 70eV; 发射电流 0.3 mA; 离子源温度 200°C ; 真空度 $\sim 10^{-7}$ 托; 扫描时间 4 秒。

(3) Finnigan-4021: 化学电离源, 反应气 C_4H_9 ; 加速电压 1500V; 电离电压 90eV; 发射电流 0.5mA; 扫描时间 2.95 秒; 负离子检出。

实验共分别检出了 O_2 、 N_2 、 CO_2 、 H_2O 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 C_7F_{14} 、 SO_2 、 SO_2F_2 、 SOF_2 、 SF_5OCF_3 、 $\text{S}_2\text{F}_{10}\text{O}$ 等十四种杂质组分 (其中 C_2F_6 与 SF_6 分离不佳, 得到的是二者的混合质谱)。以上之主要检出物的质谱见图 1 至图 9。

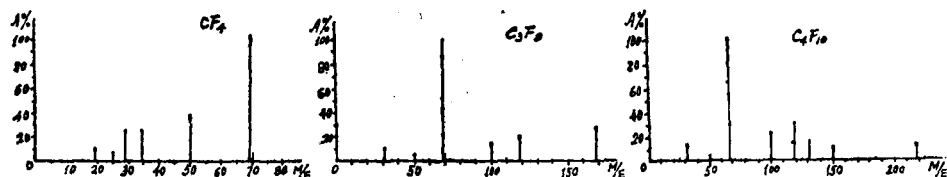


图 1

图 2

图 3

图 1 四氟化碳 (CF_4) 质谱 (69、50、31、19、25、70、34.5)

图 2 全氟丙烷 (C_3F_8) 质谱 (69、169、119、100、31、50)

图 3 全氟丁烷 (C_4F_{10}) 质谱 (69、119、31、100、131、50、219、150)

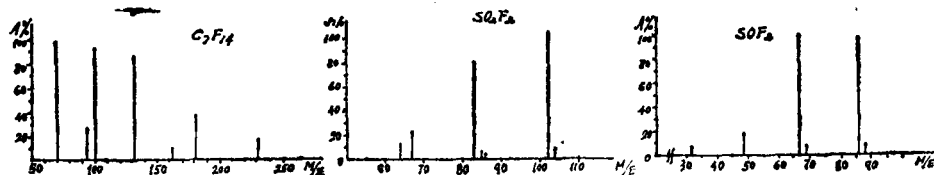


图 4

图 5

图 6

图 4 全氟庚稀 (C_7F_{14}) 谱质 (69、131、100、181、93、231、162)

图 5 氟化硫酰 (SO_2F_2) 质谱 (102、83、67、64、104、85、86)

图 6 氟化亚硫酰 (SOF_2) 质谱 (67、86、48、32、69、88)

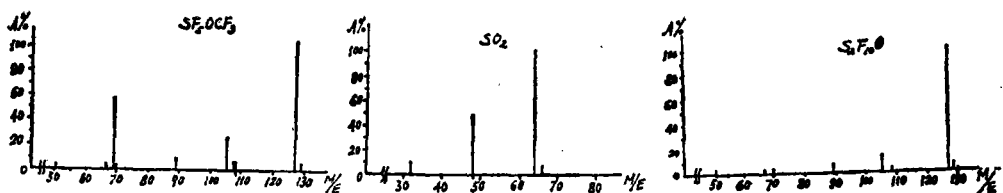


图 7

图 8

图 9

图 7 SF_5OCF_3 质谱 (127、69、105、89、70、67、51、129)

图 8 二氧化硫 (SO_2) 质谱 (64、48、32、66、)

图 9 十氟二硫(一)氧 ($\text{S}_2\text{F}_{10}\text{O}$) 质谱 (127、105、89、70、67、51、129)

三、讨 论

1. 经色谱分离之各未知组分的质谱鉴定主要依据质谱入峰索引^[6], 同时结合具体样品的出峰规律来加以判定。另外对几种重要的含硫低氟化合物(多为有毒物质)如 SO_2F_2 、 SO_2 和 $\text{S}_2\text{F}_{10}\text{O}$ 等还通过小型制备质谱进行少量纯品制备后作了红外测定, 并进行了负离子质谱检测分析, 以最后确认。

2. 全氟烷烃是在 SF_6 的合成和分解过程中产生的。在用 EI 源测定时其第一裂片峰均为 $\text{M/E } 69 (\text{CF}_3^+)$, 而且其它裂片峰也多有重复。我们是在与标准图谱对照的基础上再参照色谱上同系物的出峰前后顺序大多以碳原子数的多寡为序的规律来加以判断的。

3. 关于 SF_5OCF_3 的判断: 这一化合物在八峰索引中未列入。我们是根据所得质谱的信息进行分析判定的。其质谱为: 127(SF_5^+)~100%; 69(CF_3^+)~60%; 105(SF_3O^+)~25%; 89(SF_3^+)~10%; 108(SF_4^+)~5%; 70(SF_2^+)~3% 和 51(SF^+)~2%。其中除 69 外其余均为 SF_5O 集团在电子轰击源上所产生的特征峰, 而其第二裂片峰为 69 (CF_3^+), 并且未出现其它与碳原子数较高的全氟烷烃可能提供的任何裂片峰。另外在一篇德国文献^[7]中也曾给出了此化合物, 而且其色谱出峰位置也与我们的结果一致。故此我们将其判定为 SF_5OCF_3 。

4. $\text{S}_2\text{F}_{10}\text{O}$ 的判定。硫的十氟化物为 S_2F_{10} , 其结构为 $\text{F}_5\text{S}-\text{SF}_5$, 它与氧结合时则可能产生 $\text{S}_2\text{F}_{10}\text{O}(\text{F}_5\text{S}-\text{O}-\text{SF}_5)$ 或 $\text{S}_2\text{F}_{10}\text{O}_2(\text{F}_5\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{SF}_5)$ 。

样品中该未知物质谱为: 127(SF_5^+)~100%, 105(SF_3O^+)~11%; 89(SF_3^+)~4.6%; 108(SF_4^+)~1.2%; 70(SF_2^+)~1% 和 67(SOF^+)~1%。这个结果与文献[5]给出之 $\text{S}_2\text{F}_{10}\text{O}$ 的质谱数据一致, 而与 $\text{S}_2\text{F}_{10}\text{O}_2$ 的文献质谱数据^[8]则有明显的区别。另外 S_2F_{10} 的裂片峰中 89(SF_3^+)36% 和 70(SF_2^+)14% 二峰相对很强, 而 $\text{S}_2\text{F}_{10}\text{O}_2$ 之 105 (SF_3O^+)92%, 67(SOF^+)20% 86(SOF_2^+)19% 等含氧裂片峰则相对较强, 这均与所得未知物测定结果不符。故此可进一步说明未知峰不是 S_2F_{10} 或 $\text{S}_2\text{F}_{10}\text{O}_2$ 。另外我们还通过红外光谱分析得到了进一步证实。

但是, 由于所用色谱柱对上述三种物质的分离效果不理想, 故尚不能完全排除 S_2F_{10} 和 $\text{S}_2\text{F}_{10}\text{O}_2$ 少量存在的可能性。

所得结果与文献数据的比较见下表

化合物名称	质量数和相对丰度							文献
未知峰	M/E	127	105	89	108	70	67	
	A	100	11	4.6	1.2	1	1	
S ₂ F ₁₀ O	M/E	127	105	89	70	67		〔5〕
	A	100	11.6	6	2.3	1.6		
S ₂ F ₁₀	M/E	127	89	70	51	32		〔5〕
	A	100	36	14	5.9	3.7		
S ₂ F ₁₀ O ₂	M/E	127	105	86	67	86	70	〔8〕
	A	100	92	27	20	19	12	

5. 化学电离源负离子测定给出了SO₂F₂的分子离子峰(M/E 102 SO₂F₂⁻)，而S₂F₁₀O则给出了143(SF₅O⁻)的第一裂片峰(图10)。这些都有助于未知物的判定。

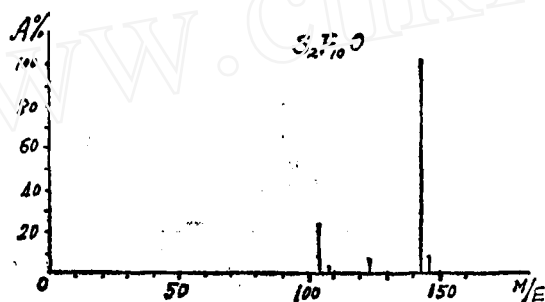


图10 S₂F₁₀O 质谱(CI 源负离子检测)(143、105、124、145、108)

参 考 文 献

1. 法国工业电器实验中心研究报告(1974)
2. W. Becher ETZ-91 No.11, 605—610(1970)
3. 广冈雄一, 他 三菱电机技报 Vol. 44, No.9, 1175(1970)
4. 有川喜次郎, 他 日立评论 Vol.51, No.12, 1160—70(1969)
5. (日) 旭硝子公司技术报告—4
6. (日) 旭硝子公司研究报告 27 No.1, (1977)
7. H. Gutbier Z. fur Anal. Chem. Vol. 1 231-232
8. Eight Peak Index of Mass Spectra 2nd Ed. (1974) P.1927.