

大气压离子质谱仪及高纯氮中 二氧化碳的质谱分析

李畅开 谌永华

(国家标准物质研究中心 北京 100013)

〔摘要〕本文介绍大气压离子质谱仪,用该法测定了高纯氮中的二氧化碳。叙述了共存水对二氧化碳测定的干扰及其用五氧化二磷的脱除方法。同时讨论了气体压力与二氧化碳含量的关系等。方法的测量精度优于 10%。

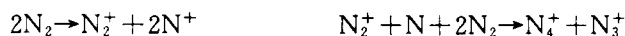
关键词:大气压离子质谱仪 气体分析 高纯氮气 二氧化碳 测定

1 大气压离子化质谱仪(API-MS)

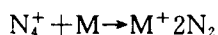
1.1 API-MS 的原理

API-MS 与普通质谱分析的显著区别是:在一般质谱仪中,物质的离子化过程是在高真空下实现的,而在 API-MS 中,物质的离子化是在大气压的气氛中产生的。被分析的物质与离化的载气发生离子分子反应,载气的一次电离,可使用放射性同位素发射的 β 射线激发或通过针电极电晕放电的方式产生。载气一旦发生电离,则被分析的物质就会在反应室与离化的载气连续引发一系列的离子分子反应。含被电离的样品载气通过细孔导入高真空的质量分析系统,实现质量分析。

在 API-MS 中使用的载气有 N_2 、Ne、Ar 等。例如高纯氮,通过电晕放电或 β 射线激发进行一次离子化,产生 N_2^+ 和 N^+ 。由于周围 N_2 的大量存在,继续反应生成 N_4^+ 、 N_3^+ :



当大量的 N_4^+ 、 N_3^+ 生成后和周围其它分子碰撞而产生新的离子分子:



在大气压下,由于分子的平均自由程短,引起频繁的碰撞(约 10^6 次/秒),所以有很高的离化效率。

在一定条件下,API 中的离子分子反应可发生选择性离化,其灵敏度比普通质谱仪可提高几十倍。在 API 中改变载气或在载气中加入电离电位比较低的物质,可以改变样品分子离子化的选择性。

1.2 API-MS 的主要结构及其作用

仪器主要由取样系统、API 离子源、MS 分析系统及检出系统组成。

1997-01-17 收

1.2.1 取样系统

仪器的气体取样系统主要由样品钢瓶、气体净化系统及进样装置构成。

仪器对气体进样系统有十分严格的要求,因为 API-MS 用于超微量不纯物的分析,只要有少量干扰物质存在,就将会对分析产生重大影响。特别是水和氧的存在,将会改变离化条件,即使在高纯气体中,也存在这种不纯物质。对水而言,不同来源的高纯氮,含水量差异很大。气体净化系统设有除氧、除水净化装置。系统管道、阀门全部采用不锈钢材料,接头采用无氧铜或银垫,以保证其密封性。

进样装置用于定量控制样品气体和标准气体的流量。

1.2.2 API 源

API 源由大气压离化区、中间压力区组成。两只开口电极将这些区域分开,电极由不锈钢镀金材料组成,第一细孔及第二细孔直径分别为 0.1mm、0.2mm,离化区有一针电极用于电晕放电,在此形成初始离子。针电极的放电电流为 5~15 μ A,由电晕放电产生的离子迅速与中性杂质反应。初始离子及所产生的离子通过中间压力区后,由于向心电场的作用,在第二细孔上聚焦,然后进入质谱分析系统。

中间电离区使用串联的 MPB 泵,以 500L/min 的速率抽空到 1torr。在中间排气部分设置了离子聚焦透镜,以提高离子透过率。同时在第一细孔和第二细孔之间加有 10~30V 的偏移电压,以便研究基团离子的裂解过程。

1.2.3 质量分析系统及检出系统

这一部分结构与普通质谱仪大同小异,通过改变磁场或电场强度,将样品离子按质量大小的次序分开。样品离子到达仪器的检出狭缝后,经二次电子倍增管增幅放大,直接用记录器或接到计算机上进行数据处理,显示结果。

2 用 API-MS 法分析高纯氮中痕量 CO₂ 的研究

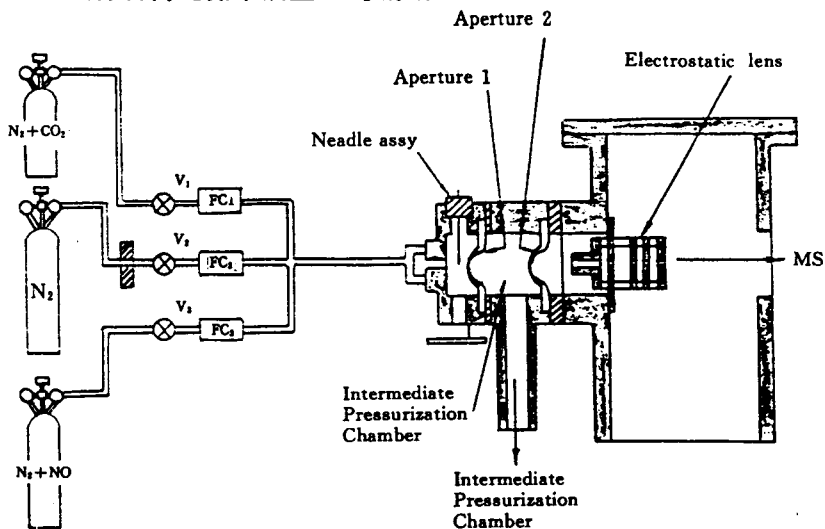


图 1 气体取样系统及大气压离子源结构示意图

Fig. 1 configuration of GAS/API system

我们采用日立 M-80B 质量分析计及 API 离子源,对高纯氮中的痕量 CO₂ 进行了定

量分析。图 1 为气体和离子源系统结构示意图。图中示出了气体取样系统及 API 离子源的基本结构。下面分别叙述实验方法及其结果。

2.1 高纯氮中二氧化碳的定量方法

采用标准加入法对样品气中的 CO_2 进行定量。方法的要点是：在相同的测定条件下，用精密质量流量控制装置向一定流量的高纯氮样品中分别加入不同量的二氧化碳标准气体。测定不同加入量下样品中的 CO_2^+ 质谱强度，然后以 CO_2^+ 的质谱强度对加入的 CO_2 标准气体含量作图，用外推法求出高纯氮中 CO_2 的含量。实验中使用的 CO_2 标准气体是用重量法配制而成的，其含量为 $190\mu\text{mol/mol}$ 。图 2 为 CO_2 的定量曲线图例。

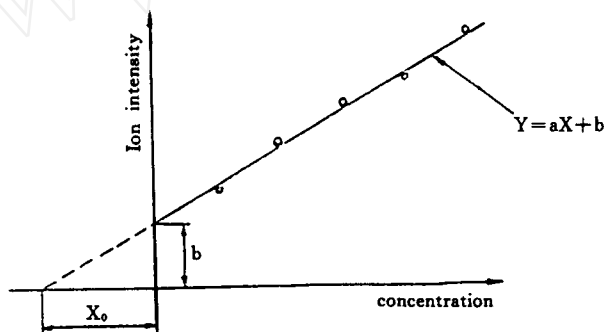


图 2 CO_2^+ 相对强度对 CO_2 浓度的校正曲线

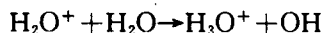
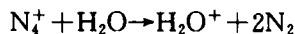
Fig. 2 calibration curve of CO_2^+ relative intensity vs concentration of CO_2

2.2 取样方法

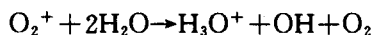
痕量分析的取样技术是至关重要的，必需使取样系统有很好的气密性及取样的重复性，而且对分析对象不产生吸附和干扰。本实验设计加工了低吸附高气密的不锈钢取样系统。进样部分采用了保护结构，以防止更换样品气瓶时，室内空气进入管道污染系统的可能性。净化器用于防止水、氧对分析的干扰，取样部分配备 3 台精密质量流量控制装置，控制计量样品气及标准气体的流量。这些质量流量计的流量均经过精确校正。

2.3 实验条件及影响因素的研究

API 质谱的样品离化过程是十分复杂的，测定对象的离子强度不仅与该组份的含量有关，也与样品中其它杂质的含量有关，例如，在高纯氮中存在水和氧杂质的情况下，经电晕放电或 β 射线激发产生的 N_2^+ 、 N_4^+ 离子与 H_2O 发生一系列的离子反应：



N_4^+ 与 O_2 也发生如下反应： $\text{N}_4^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + 2\text{N}_2$



因此，在质谱测定中，水和氧将互相干扰。同时，被测离子的强度还与 API 离化条件有密切关系。由于 O_2 和 H_2O 的电离电位比 CO_2 低，容易产生电离，因此它们的存在，将严重影响 CO_2 及其它杂质的测定。

2.3.1 测定 CO_2 的质谱条件

电晕放电电流 $2\mu\text{A}$, 漂移电压 17mV , 样品流量 $1\text{L}/\text{min}$, 增益 $40\sim 100$ (根据峰高而定), 第一、第二细孔区加热温度 130°C 。

2.3.2 净化剂对 CO_2 测定的影响

样品气不通过除 H_2O 净化器时, 样品中的 CO_2^+ 离子强度很低, 而且噪声很大, 不能进行正常测定。

在研究中选用了不同的干燥净化剂进行试验, 先是选用大连化学物理研究所生产的 CW 高效脱水剂, 据报导 CW 对气体的脱水深度可达 $0.1\times 10^{-6}(\text{V}/\text{V})$ 。样品通过该净化器后, CO_2 的测定灵敏度大大增强, 而且噪音小, 测定的平行性也好。但是, 进一步研究发现, CW 在脱水的同时也吸附 CO_2 , 因此结果大大偏低。当采用 P_2O_5 作脱水剂时, 就避免了上述问题, 因此选用 P_2O_5 作为脱水剂是合适的 (见表 1)。

表 1 7786 号样品通过不同的除水剂后所测得的 CO_2 含量

脱水剂名称	测得的 CO_2 含量 ($10^{-9}\text{mol}/\text{mol}$)	平均
CW 柱	34 34 34 30 32 35	33.2 ± 1.8
P_2O_5 柱	368 379 366 362 398 389	377 ± 14.2

2.3.3 高纯氮中 CO_2 含量对钢瓶气压的依赖关系

测定了 3618# 高纯氮样品在不同的压力下的 CO_2 含量, 测定结果列入表 2。从结果可见, 样品中的 CO_2 含量随压力降低时, 有升高的趋势, 这可能是由于当气瓶压力降低时, 吸附在容器表面的 CO_2 部分释放的结果。

表 2 CO_2 含量随样品压力的变化

样品压力 (MPa)	测得的 CO_2 含量 ($1\times 10^{-9}\text{mol}/\text{mol}$)				平均值
12.0	90	99	82	85	89.0 ± 7.4
10.5	99	94	101	93	96.8 ± 3.9
7.2	114	108	111	109	111 ± 2.6
4.0	113	111	112	112	112 ± 1.0

2.4 高纯氮中 CO_2 含量的测定结果

测定不同来源, 不同瓶高纯氮中的 CO_2 含量, 结果列于表 3。

表 3 不同来源的高纯氮中的 CO_2 的含量

高纯氮的来源	瓶号	API-MS 测得的 CO_2 含量 ($1\times 10^{-9}\text{mol}/\text{mol}$)						平均	标准偏差 (%)
A1	7013	345	313	312	341	379	360	342 ± 26.2	8
A2	912	391	392	320	377	331	389	367 ± 32.5	9
A3	30185	76	82	86	81	82	74	80 ± 4.4	6
A4	7786	368	379	366	362	398	389	377 ± 14.2	4

B1	28521	220	222	220	197	215±11.9	6
B2	376	273	280	280	259	273±9.9	4
C	1063	187	182	188	189	186±4.0	2

从表 3 结果可见,高纯氮中的 CO₂ 含量,因国内外不同生产厂家而异,一般都在 500 × 10⁻⁹ 以下。API-MS 法测量高纯氮中 CO₂ 的标准偏差优于 10%,取得了满意的结果。

参 考 文 献

- 1 加藤健水,小島益生. 化技研二工ユース. 化学工业资料,1980;15(3)
- 2 H Kambara, I Kanomata. Mass spectrometry. 1976;24:229
- 3 加藤健水,小島益生等. 化学技术研究所报告,1982;77(3)
- 4 加藤健水,王林珍等. 分析化学别册,1988;37(8)

Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer and Its Applications in Analysis of High Purity Nitrogen

Li Chankai, Shen Yonghua

(National Research Centre for Certified Reference Materials, Beijing 100013, China)

Received 1997-01-07

Abstract

In this paper, an Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer (API-MS) is presented. API-MS method is studied for the determination of residual CO₂ in high purity nitrogen. The interference of coexistent water with the CO₂ and the method for removing the water by P₂O₅ trap are described. The influences of gas pressure on the CO₂ concentration are discussed. The method precision is better than 10%.

Key Words: APIMS, gas analysis, high purity nitrogen gas, CO₂, determination