

低温氢等离子体处理火花源 质谱分析样品

王子树

那 铭

(中国科学院长春应用化学研究所)

(吉林大学)

〔摘要〕 本工作提出了用低温氢等离子体还原绝缘体样品使其导电的新方法, 该法与掺导电粉的方法比较, 有不易沾污样品、灵敏度高、减少试剂空白和干扰谱线等优点。为应用和对比, 做了一些金属化合物的还原处理, 并进行了火花源质谱分析, 从提高还原速率的角度选择了最佳还原条件。

一、前 言

火花源质谱分析具有高灵敏度, 快速多元素同时分析的特点。但用于分析某些高纯度的无机盐类、氧化物、硫化物等绝缘粉末物质时, 必须加入一定量的高纯导电物质如石墨粉, 铝粉等, 容易引起样品沾污和附加干扰, 降低分析灵敏度。因此, 希望找到一种不易沾污的简便的样品处理方法。

我们提出用氢低温等离子体处理样品, 使样品的一部分还原为金属粉末, 经过压棒制成导电电极的制样方法。

低压氢气受高频电场作用, 类似低温氧等离子体^[1,2], 气体中的自由电子高速运动, 并撞击低压氢气分子, 使之激发、解离和离子化。如此周而复始, 使气体中的原子、离子、电子的浓度急剧增加, 形成等离子体。低温氢等离子体中, 大部份氢是以分子状态存在。整个等离子体温度近似于分子温度, 因温度较低, 称为低温氢等离子体。

当把待分析样品引入等离子体中时, 被粒子, 特别是电子轰击使样品解离, 活泼的初生态氢、氢离子和激发态氢便与样品中的O、S、Cl等反应生成H₂O, H₂S、HCl等易被真空泵抽出的气体, 这样可使某些金属化合物还原产生金属粉末。

我们以彩色电视摄像管光导靶面材料氧化铅为例研究了低温氢等离子体还原过程的若干问题, 进而对不同类型的铅化合物和其它的金属化合物进行了还原实验。

二、实 验

(一) 仪器和设备

1. 低温氢等离子体发生装置

如图1所示,用GP02-A型高频感应加热电源作高频电源(上海金陵无线电厂产品,频率13MC,最大功率200瓦)。用 $\phi 7$ 紫铜管绕成直径80毫米的28圈螺线管做为耦合线圈。等离子体管为 $\phi 40$ 毫米的玻璃管或石英管,通以低压氢气,控制氢气压力为1~0.1毫米汞柱。管内温度低于80℃。

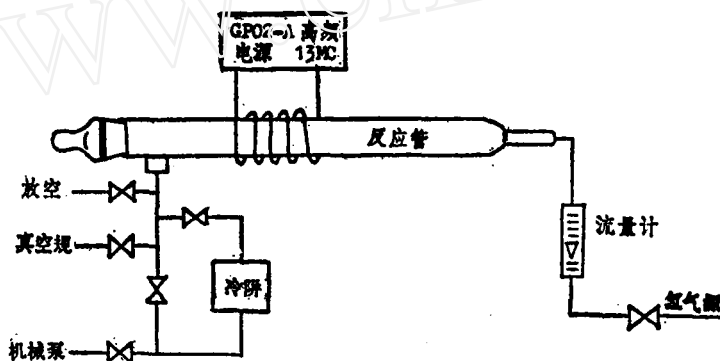


图1. 低温氢等离子体还原装置

2. 仪器

MS-702双聚焦火花源质谱仪, IL FORD-Q₂离子感光板。操作条件如下:加速电压18.5千伏,离子源真空度 1×10^{-6} 托,磁场电流300毫安,分析室真空度 1×10^{-7} 托,火花电压25~40千伏,脉冲频率300~10周/秒,脉冲宽度200~25微秒。样品成型压强为3000公斤/厘米²。

(二) 最佳还原条件的选择

本实验研究了若干条件对还原速率的影响。我们选择黄色氧化铅做为样品,在此实验条件下还原成金属铅而不能生成氧化物^[3,4],此外对9种不同铅化合物和不同金属化合物也进行了还原实验。为保持样品状态的一致,每个样品取量相等,在同一压力下压制成片状,所有样品在120℃下烘干2小时。

本实验用重量差减法测定样品的还原速率,方法是待测样品干燥后称量,放入等离子体管中,控制在一定的条件下,进行还原处理,到一定时间后,关闭电源,冷却四分钟取出称量,按还原前后的重量差求出样品还原速率。

1. 样品还原速率和系统真空度的关系 在高频发生器的阳极电流为125毫安,栅极电流为30毫安,阳极电压为1.1千伏,氢气流量为50毫升/分,同一样品位置的条件下调真空活塞,测得不同压力下的还原速率如图2。由图2可以看出样品还原速率随系统真空度的增高而加快,这可能是由于真空度提高加大了带电粒子平均自由程,使之获得更大动能,提高了进行化学反应的有效碰撞几率。

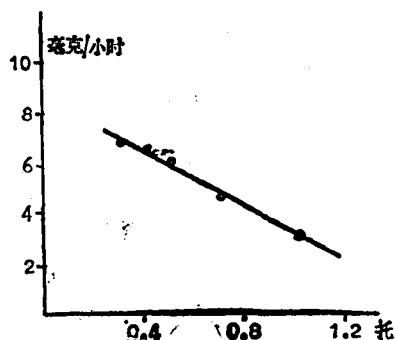


图2 还原速率和真空度的关系

2. 还原速率和氢气流量的关系 在高频发生器的阳极电流为145毫安, 栅极电流为49毫安, 阳极电压为1.3千伏, 真空度为0.7托, 同一样品位置和还原时间的条件下, 测定不同氢气流量时的还原速率如图3。由图3可见, 还原速率随着氢气流量的增加而加快。即在一定的真空度条件下, 增大氢气流量会使氢低温等离子体的更新速度增大, 同时反应产物的移出速度也会加快, 但因受泵的抽速限制, 不能无限制的增加氢气流量。

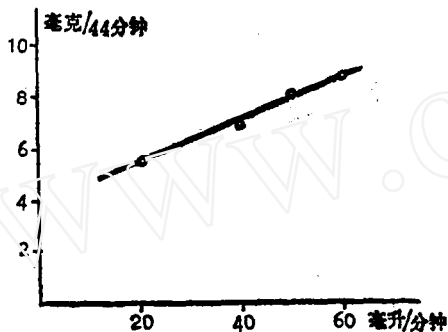


图3 还原速率和氢气流量的关系

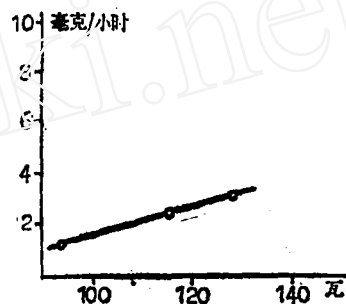


图4 还原速率和输出功率的关系

3. 还原速率和高频电源输出功率的关系 在真空度为0.4毫米汞柱, 氢气流量为50毫升/分, 同一样品位置和还原时间的条件下, 调节高频电源的输出功率, 得到如图4的还原速率和输出功率的关系曲线。由图4可见, 输出功率增加, 还原速率稍有增加。

4. 还原速率和样品位置的关系 在高频发生器的阳极电流为120毫安, 栅极电流为30毫安, 氢气流量为60毫升/分, 真空度为0.4托的条件下, 固定还原时间, 测定样品在等离子体管轴上不同位置（以螺线管横向中点为原点）的还原速率如图5。由图5可见, 样品放置位置对还原速率有较大影响。

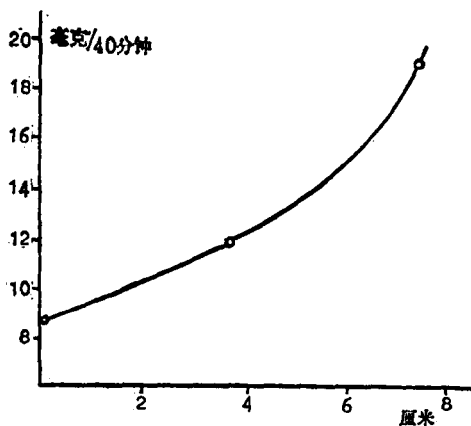


图5 还原速率和样品位置的关系

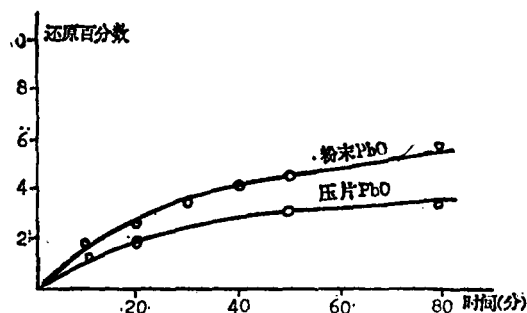


图6 压片PbO上各因素对还原速率的影响

5. 粉末样品和压片样品还原速率的比较 由于还原反应是在等离子体和固体表面层进行的, 因此样品的形状, 疏松状态对还原速率有较大的影响。图6是重量相同、宏观表面积近似相等的粉末状和压片状氧化铅的还原曲线。反应刚开始, 有效碰撞几率近于相等, 因而

反应速率也相近。随着反应的进行,因样品的疏松程度不同导致等离子体作用深度不同,压片样品的反应速率较慢。

综合以上各因素对还原速率的影响,选定如下条件进行低温氢等离子体处理样品:高频发生器的阳极电流与栅极电流比4:1左右,阳极电流120毫安,栅极电流30毫安;氢气流量60毫升/分;样品应置于等离子体发生管线圈的轴向和径向中心处;真空度应保持在0.3~0.5托,样品应尽薄地摊于载片上。

(三) 不同化合物的还原

1. 铅的不同化合物的还原 按上述选定参数作了铅的不同化合物的还原实验,结果见表1。

表1 铅化合物还原结果及生成热(千卡/克分子)

化 合 物	还 原 前		还 原 后*		生 成 热
PbO	黄色粉晶	不导电	表面呈灰色	导电良好	-52.07
PbS	黑色粉末	不导电	表面呈灰色	导电良好	-22.54
PbCl ₂	白色晶体	不导电	表面呈黑色	导电良好	-85.85
PbNO ₃	白色晶体	不导电	表面呈黑色	导电良好	-107.35
Pb(Ac) ₂ ·3H ₂ O	白色晶体	不导电	呈暗灰色	导电良好	
PbO ₂	黑色粉末	不导电	无明显变化	导电良好	-66.12
PbCO ₃	白色颗粒	不导电	浅灰色	电阻较大	-167.3
PbCrO ₄	灰白色粉末	不导电	无明显变化	电阻很大	
PbSO ₄	白色粒状	不导电	无明显变化	电阻很大	-219

* 样品导电性是在按文献[6]压制的电极上测两端间的电阻值,导电良好,指电阻小于1kΩ,电阻较大指1kΩ到500kΩ之间,大于500kΩ为电阻很大。

2. 不同无机化合物的还原 实验条件同上,结果见表2,表2还列出了化合物的生成热、金属电负性和共价半径。

三、在质谱分析中的应用

上述还原方法与通常使用的加入石墨粉方法一样,皆可使一些绝缘高纯化合物导电。为进行比较,分别用此两种方法处理PbO, CuCl和Ag₂CO₃样品,将它们压制成电极进行火花源质谱分析,结果见表3,从表3可见两种处理方法所得结果基本上是一致的。

氢低温等离子体还原方法较惯用的加入石墨粉或金属粉末方法有如下优点:

1. 没有加入石墨粉等辅助导电材料的附加稀释作用,因而氢等离子体还原方法灵敏度较高;

2. 由于还原系统易于保持超净环境,样品不易引入试剂和环境沾污,这一点对分析高纯化合物特别重要,因为无论石墨粉或金属粉末都难于得到高于“5个9”的纯品;

3. 不会引入如石墨粉的各种离子、分子离子、碳化物离子,多原子离子谱线等附加的干扰谱线。

表2 不同金属化合物的还原

化 合 物	还 原 前	还 原 后	生 成 热 (千卡/克分子)	金属电负性	金属共价 半径 (埃)
PbO	黄色结晶粉末 不导电	表面呈黑色 导电良好	-52.07		
CuCl	黑色粉末 不导电	表面呈红褐色 导电良好	-32.5	1.90	1.2
CuCl ₂ ·2H ₂ O	加热脱水呈土红色 不导电	表面呈红褐色 导电良好	-49.2	1.90	1.2
Ag ₂ CO ₃	土黄色粉末 不导电	表面呈灰黑色 导电良好	-120.9	1.93	1.34
AgNO ₃	大颗粒白色晶体 不导电	表面呈灰黑色 导电良好	-29.43	1.93	1.34
CdS	深黄色粉末 不导电	表面呈红色 导电良好	-34.5	1.69	1.41
SnCl ₂ ·2H ₂ O	脱水处理后呈灰色 不导电	表面呈灰黑色 导电良好	-83.6	1.96	1.41
Bi ₂ O ₃	浅黄色粉末 不导电	表面呈灰色 导电良好	-138	2.02	1.52
Tl ₂ O ₃	深褐色粉末 不导电	表面呈灰黑色 导电良好		2.04	1.55
MoO ₃	白色粒体 不导电	表面稍呈灰色 电阻很大	-180.3	1.30	1.29
SrCO ₃	白色粉末 不导电	表面无显著变化 电阻很大	-29.12	0.95	1.91
Co ₃ O ₃	兰灰色粉末 不导电	无显著变化 电阻很大	-269	1.90	1.16
ZnS	白色粉末 不导电	无显著变化 电阻很大	-49	1.60	1.20
Fe ₂ O ₃	土红色粉末 不导电	无显著变化 电阻很大	-196.5	1.83	1.16
Y ₂ O ₃	白色粉末 不导电	无显著变化 电阻很大		1.22	1.61
Eu ₂ O ₃	白兰色粉末 不导电	无显著变化 电阻很大		1.01	1.85
Nd ₂ O ₃	白兰色粉末 不导电	无显著变化 电阻极大		1.07	1.64

氢低温等离子体还原方法的不足之处是应用范围有限, 如碱金属或碱土金属化合物尚不能进行还原。

表 3 两种处理样品方法的火花源质谱分析结果 (ppm)

杂质	样品	PbO:C	H—处理	CuCl:C	H—处理	Ag ₂ CO ₃ :C	H—处理
	浓度	=1:3	PbO	=1:3	CuCl	=1:3	Ag ₂ CO ₃
⁶⁷ Zn	—	—	—	5	5	2	2
⁶³ Cu	3×10 ⁻²	6×10 ⁻²	—	—	—	—	—
⁶² Ni	—	—	—	5	2	2	2
⁵⁹ Co	1×10 ⁻²	1×10 ⁻²	2	6	3×10 ⁻¹	3×10 ⁻¹	3×10 ⁻¹
⁵⁶ Fe	2×10 ⁻¹	1×10 ⁻¹	5	2	3×10	1×10	1×10
⁵⁵ Mn	6×10 ⁻²	4×10 ⁻²	5×10 ⁻¹	5×10 ⁻¹	3×10 ⁻¹	1×10 ⁻¹	1×10 ⁻¹
⁵² Cr	—	—	1	6	8×10 ⁻¹	3×10 ⁻¹	3×10 ⁻¹
⁵¹ V	1×10 ⁻²	1×10 ⁻²	2	5	7×10 ⁻²	3×10 ⁻²	3×10 ⁻²
⁴⁷ Ti	6×10 ⁻¹	1	6×10	2	9×10 ⁻¹	9×10 ⁻¹	9×10 ⁻¹
⁴⁵ Sc	—	—	—	—	7×10 ⁻¹	9×10 ⁻¹	9×10 ⁻¹
³⁹ K	4×10 ⁻¹	3×10 ⁻¹	1×10	1×10	6	6	6
³⁵ Cl	5	4	—	—	7	1×10	1×10
³³ S	—	—	4×10	4×10	—	—	—
³¹ P	3×10 ⁻²	4×10 ⁻²	3×10 ⁻¹	1×10 ⁻¹	1×10 ⁻¹	2×10 ⁻¹	2×10 ⁻¹
²⁸ Si	—	—	*283.4	18.52	14	5	5
²⁷ Al	—	—	18	8	—	—	—
²⁴ Mg	*65.9	2×10 ⁻¹	—	—	*139	4	4
²³ Na	8×10 ⁻¹	6×10 ⁻¹	2×10	2×10	1×10 ⁻²	1×10 ⁻²	1×10 ⁻²

*, 有碳化物谱线干扰, —, 小于下限或未测定。

参 考 文 献

- [1] 吴明嘉等, 质谱 №1 40 (1982)
- [2] 穗积启一郎 “低温プラズマ化学”
化学の領域 増刊111号 1—132 (1976)
- [3] Славинский 著 王勤和等译 “元素物理化学性质” 1960年
- [4] 戴安邦著 无机化学 教育出版社
- [5] 北京师范大学化学系编 “简明化学手册” 1979年
- [6] 王子树等 分析化学 II (3) 166 (1983)

To Process Sample of SSMS by Plasma of Cryogenic Hydrogen

Wang Zishu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Na Jia

(Jilin University)

Received 11, April, 1983

Abstract

A new method which uses plasma of cryogenic hydrogen for reducing isolate sample to obtain conductivity in spark source mass spectrometry has been presented. Compared with the method mixed conductive powder it has the advantages that the sample is not easily contaminated, the sensitivity is higher, the blank and the disturbed spectrum lines are decreased. To applicate and compare, some metal compounds have been reduced and analyzed by SSMS. The optimum conditions have been selected in order to increase the rate of reduction.