

內部資料
注意保存

1 9 6 4

全国测试基地年会报告集

(超純气体和痕量气体测试)

国家科委超純气体分析测试基地专业組
中国科学院新技术局

1965年2月

前 言

一九六四年四月二十一日至四月二十五日,在大连召开了全国超纯气体和痕量气体测试基地的第一次年会。参加这次会议的,有四十一个有关单位的五十七名代表。会上提出了十八篇报告,印发了二十四种资料,其中包括常用气体和稀有气体中痕量杂质的测定,九篇;金属中痕量气体的测量,四篇;有机气体中痕量杂质的测定,二篇;文献评述及其它方面的,三篇。

制取超纯气体及测定它的纯度,以及测定金属中的痕量气体,对发展国防尖端工业、石油化学工业和开展有关研究工作有着很重要的意义。通过这次年会,表明我国在稀有气体氩气测试方面获得了较多的进展,在常用气体(氢气)和金属中气体的测定方面也取得了不少成果,在有机气体测试方面已经有了良好的开始。在完成上述工作的同时,测试技术方面也有了不同程度的发展;其中大部分是比较成熟的,仪器设备简易,并且是我国自制的。

为了使这些研究成果得到推广采用,或在一些初步成果的基础上,能进一步得到改进提高,我们特由这次会议提出的报告中,选出了二十二篇,编成本报告集,供有关单位参考。

编 者

一九六五年二月

目 次

前言	卢佩章 (1)
气相色谱用于痕量气体杂质的分析	何永年 陈维大 赵惠元 (9)
纯气体的质谱分析	林新森 (17)
同位素 N^{15} 光谱定量分析	卢佩章 周良模 马兆兰 夏爱竹 黄洪钺 (29)
高灵敏度钨丝热导池鉴定器及其在气体分析中的应用	唐学渊 钟秀贞 卢佩章 (38)
氢中痕量氧、氮、氩的气相色谱分析	沈满珍 唐学渊 钟秀贞 张来荣 (46)
气体中痕量氧的比色分析	唐学渊 沈满珍 张来荣 (54)
气体中痕量氧的比色分析法在低浓度应用时的几项注意	唐学渊 刘永铭 修振佳 (56)
气体滴定比色法分析气体中痕量二氧化碳	钟秀贞 唐学渊 林玉占 (64)
气体中痕量水的分析	唐学渊 朱凤顺 (71)
气体中痕量碳氢化合物的分析 第一报 痕量甲烷的分析	唐学渊 钟秀贞 林玉占 (80)
实验室用氢气纯化器	唐学渊 钟秀贞 卢佩章 (84)
制取超纯氢途径的考察	唐学渊 钟秀贞 叶信火 (89)
气相色谱法测定氢中杂质氧和氮	唐学渊 钟秀贞 (93)
氩中氢、氧、氮的色谱快速分析	唐学渊 钟秀贞 徐民宗 (102)
永久性气体痕量分析自动色谱仪的研制 第一报 氩气中氢、氧、氮、痕量杂质的自动分析	唐学渊 钟秀贞 高增 (112)
氩中痕量氮的气相色谱分析	唐学渊 钟秀贞 韩文述 (119)
利用反峰测定氩中痕量氮的色谱分析法	唐学渊 沈满珍 钟秀贞 修振佳 (123)
气体中痕量氢的气相色谱分析	卢佩章 王才珠 汪瑞华 王小宇 (132)
丁二烯中痕量气体杂质的分析	桑明敏 金绍钧 洪伟雄 俞燕君 (141)
氯乙烯单体中微量高沸点杂质的气液色谱分析	唐学渊 卢佩章 杨维琛 戴樟模 丁炳哲 马兆兰 赵昌吉 姚爱凤 (150)
真空熔融气相色谱法用于测定固体中痕量气体	漆頔邦 (163)
真空熔融法测定金属钴、铬、钒和锰铜、铌钴合金中的氧含量	

气相色谱用于痕量气体杂质的分析

卢佩章

1950年, Туркельтауб^[1] 为了分析空气中含有的痕量气体烃, 发展了气相吸附滴定色谱, 而现在气相色谱法已成为分析痕量杂质的有效工具之一。已有不少专门文献总结^[2,3,5,48,49,51] 或在气相色谱学专著^[4,5,6] 中设有专门章节来讨论。在1961年作者曾进行了文献总结^[2]。本文是对近二年来发展趋势进行总结, 而重点在于介绍近一年来发展的情况, 以及气相色谱用于痕量物质分析时需要解决的主要技术关键。

一 近二年来气相色谱用于解决痕量气体杂质分析的发展情况

近二年来气相色谱用于痕量气体杂质的分析, 在我国已得到了较大的发展, 在中国科学院化学物理研究所先后研究出对永久性气体和烃类气体有较高灵敏度的钨丝热传导池鉴定器^[1]和烃类气体分析用的高灵敏度氢火焰离子化鉴定器^[8]。采用自制高灵敏度钨丝热传导池, 并和加大进样量、浓缩分析等色谱技术相结合, 已先后解决了氢中含有0.2 PPM以上氧、氮、氩的分析^[9]; 氢中含有0.2 PPM以上氮的分析^[10]; 氢、氮等气体中含有2.5 PPM以上氩^[11]和0.04 PPM以上二氧化碳的分析; 发展了在12分钟内同时分析氢中含有5 PPM以上氩、50 PPM以上氧和100 PPM以上氮的气相色谱方法和自动分析设备^[12,13], 以及分析丁二烯中含有2 PPM以上氩、5 PPM以上氧、氮、8 PPM以上甲烷和一氧化碳、14~70 PPM以上二氧化碳及其他烃类气体等成分的方法^[14]。化学物理所并和金属所、地质所等单位共同完成固体中含有0.2~1 PPM以上氩、氧、氮的分析^[15]。还采用氢火焰离子化鉴定器来分析氢、氩、氮气中含有0.1 PPM以上的甲烷^[16]。化工部上海化工研究院采用气相色谱法分析了稀有气体中含有的痕量气体杂质^[17], 采用热导池及电导法(对CO₂, CO, CH₄等物质)测定色谱分离后组成。采用热导池作鉴定器时, 可分析出其中含有100 PPM的杂质, 采用电导池作鉴定器时, 可分析出其中含有10 PPM以上的杂质。易大年等^[19]采用氢火焰离子化鉴定器, 分析纯乙烯中含有0.2 PPM以上的烃类气体杂质。我国其他单位也进行了不少工作。

近二年来国外用气相色谱法分析痕量气体杂质也得到了很大发展。据不完全统计, 共发表文献23篇^[23-55], 其中不包括用气相色谱分析空气中的污物^[57]及血液中含有的气体^[56]等有关医学卫生方面的痕量气体杂质的分析。气相色谱用于固体中痕量气体的分析文献共17篇^[23-39], 是近年来发展的一个重要方面。即采用真空熔融法^[23,24,29,30,36,37], 直流碳弧法^[25]和氩火花管感应法^[31]将钢铁^[23,24,36,37]、矿石^[26,28]、AlN、BN、CrN、B₆Si等耐火材料^[30], 受中子撞击后金属铍^[34]以及在玻璃或陶瓷上一薄层耐熔金属膜^[31]加热或熔化, 赶出其中的气体, 再用气相色谱法分析被赶出的微量气体中H₂, N₂, CO及其他烃类气体的组成, 采用分子筛进行分离和采用高灵敏度热导池和放射性离子化鉴定器来进行定量。试样一

一般为 0.5~4 克, 分析时间最短只要 5~7 分钟^[25,37]。一般最小鉴定极限可达 $10^{-5} \sim 10^{-8}$, 对 H_2 的鉴定极限最低可达 10^{-10} ^[36,37]。并且已经有用气相色谱分析金属中气体的专利设备^[39]和自动化的设备。此外用气相色谱法测定钢铁^[32,35]和金属钠^[23,38]中含有的微量碳也有文献报导。样品用量可在 0.06~0.5 克, 而碳的鉴定极限为 10^{-5} 。在测定固体中痕量气体杂质时, 为了降低鉴定极限, 需要采用高灵敏度的鉴定器, 但著者认为更重要的是要降低空白, 看来这是测定固体痕量气体需要解决的一个重要技术关键。

采用气相色谱自动分析仪来连续测定痕量杂质也得到了较大的发展。已发展出能自动分析氩气中含有的 0.5 PPM 杂质^[42], 甚至可同时测定其中含有正氩、仲氩比例^[41]的设备, 也发展出分析氮的设备^[43]和其他痕量气体杂质分析仪^[44], 以及用于控制粗氮输运过程中质量连续变化情况的分析仪^[40]。稀有气体中痕量杂质的气相色谱分析法也得到进一步发展。已提出能测定氮中 10^{-6} 杂质的分析方法^[46], 分析减压氮样品中杂质的方法^[45], 以及用变温浓缩法来分析氩中含有 5×10^{-7} 以上氮气的气相色谱法^[47]。并且还有专门文献讨论用气相色谱法来控制稀有气体的生产^[49]和氩、氙等气体的分析问题^[48]。此外还报导了用气相色谱法测定气体中痕量 ($\sim 10^{-5}$) CO_2 ^[52,55], 氧化氮中含有少量氧和氮^[53]等方法。有专门文献讨论了气相色谱法在半导体工业方面的应用^[50]。但可惜许多文章只看到摘要甚至题目, 还不能知道他们所采用的具体方法。

二 气相色谱法用于痕量杂质分析时应解决的四个主要技术关键

(一) 敏感度好的鉴定器

这是一个最重要的技术关键, 它可使分析鉴定极限成百倍、千倍甚至于成万倍地下降。

设当 1 毫升载气中含有 1 毫克欲研究物质, 在通过热导池鉴定器时, 引起 S_g 毫伏的信号, 则 S_g 称为鉴定器对该物质的应答值。它的单位为毫伏·毫升/毫克。又设鉴定器的基线波动为 I_b 毫伏, 则鉴定器的敏感度 M_g 的定义为

$$M_g = \frac{I_b}{S_g} \quad (1)$$

它的单位为毫克/毫升。它的物理意义是当 1 毫升载气中含有 M_g 毫克物质通过鉴定器时, 可产生的信号为 I_b 。因此 M_g 是用鉴定器能测知载气中含有物质的最小浓度。当欲研究的物质为气体时, 常采用毫升单位来代替毫克单位, 此时 S_v 值和 M_v 值的单位相应为毫伏·毫升/毫升及毫升/毫升。对离子化鉴定器常采用每秒内进入鉴定器的物质克数来表示, 此时 S_t , M_t 的相应单位则为毫伏·秒/克及克/秒。当载气以每分钟 F_c 毫升速度通过鉴定器, 而欲研究物质的分子量为 m 时, 上述三指标间的关系为

$$S_g = S_v \cdot \frac{22.4}{m} \quad (2-1)$$

$$S_t = S_g \cdot \frac{60}{F_c} \cdot 10^3 \quad (2-2)$$

$$M_g = M_v \cdot \frac{m}{22.4} \quad (1-1)$$

$$M_t = M_g \cdot \frac{F_c}{60} \cdot 10^{-3} \quad (1-2)$$

化物所自制的高灵敏度钨丝热导池鉴定器的基线波动小于 0.01 mv, 以 H₂ 为载气时对 O₂, N₂, CO, CO₂ 及烃类气体的应答值 S_v 大于 1000 (毫伏·毫升/毫升), S_g 接近于 1000 毫伏·毫升/毫克。以 N₂ 作载气时, 对 H₂ 的应答值 S_v 为 4×10^3 毫伏·毫升/毫升, S_g 则为 4.4×10^4 毫伏·毫升/毫克^[7,14]。我所自制的氬火焰离子化鉴定器的基线波动小于 1 毫伏, 对烃类的应答值 $S_g = 1.6 \times 10^7$ 毫伏·毫升/毫克(对苯)^[8]。当载气流速为 30 毫升/分时, 上述二种鉴定器对不同物质的敏感度可归纳列于表 1。

表 1 钨丝热导池和氬火焰离子化鉴定器对不同物质的敏感度

物 质	钨 丝 热 导 池			氬火焰离子化鉴定器		
	M_g	M_v	M_t	M_g	M_v	M_t
H ₂	2.3×10^{-7}	2.5×10^{-6}	1.2×10^{-10}	0	0	0
O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂	$\cong 1 \times 10^{-5}$	$< 1 \times 10^{-5}$	$\cong 5 \times 10^{-9}$	0	0	0
烃 类	$\cong 1 \times 10^{-5}$	$< 1 \times 10^{-5}$	$\cong 5 \times 10^{-9}$	6.1×10^{-8}	$\cong 10^{-8}$	3.1×10^{-11}

从表 1 可知, 对烃类气体的分析, 采用氬火焰离子化鉴定器时鉴定极限可比用热导池时下降三个数量级。但在很多情况下, 更迫切要求测定其中含有的痕量永久性气体杂质, 此时氬火焰离子化鉴定器已无信号, 而钨丝热导池仍有较高的灵敏度。为了发展出对永久性气体有高灵敏度的鉴定器, 最近国外进行了放射性离子化鉴定器的研究, 并得到了不少成就^[18,58-63]。分析永久性气体用的放射性离子化鉴定器有三种, 即截面积放射性离子化鉴定器, 氬离子化鉴定器和氮离子化鉴定器。它们和钨丝热导池比较结果见表 2。此时鉴定器敏感度采用的单位以每秒钟进入多少微升物质 (M_v) 来表示。

表 2 分析永久性气体用各种鉴定器的 M_v 值(微升/秒)

分析物质 \ 鉴定器	高灵敏度钨丝热导池 ^[7]	氬放射性离子化鉴定器 ^[60]	最新氬放射性离子化鉴定器 ^[60]
H ₂	6.2×10^{-4}	4×10^{-2}	5.5×10^{-4}
Ar	3.5×10^{-2}	—	—
O ₂	1.8×10^{-2}	1.5×10^{-2}	2.8×10^{-4}
N ₂	9×10^{-3}	3.5×10^{-2}	1.0×10^{-3}
CO	1.2×10^{-2}	1×10^{-1}	4.0×10^{-4}
CO ₂	1.6×10^{-2}	4×10^{-1}	—
CH ₄	1.4×10^{-2}	1×10^{-1}	—

从表 2 可知, Lovelock^[58] 在 1963 年发展的新型截面积放射性离子化鉴定器 ($M_v > 10^{-1}$ 微升/秒) 以及氬放射性离子化鉴定器的敏感度都不如化物所自制的钨丝热导池。但是在 1963 年由 Shainin 发展出大内电极、小离子化室的氬离子化鉴定器的 M 值则比钨丝热导池鉴定器的要好, 最多可使敏感度再降低一个数量级。在后面将谈到, 采用 Berry^[61,64] 发展出的氬放射性离子化鉴定器可进一步提高鉴定器的灵敏度。

(二) 高选择性高效能色谱柱

当采用时间(秒)或载气溜出体积(V)为横座标, 而以鉴定器信号(毫伏)为纵座标时,

可获得图 1 的溜出曲线。溜出物质质量 Δq 与溜出曲线下面积的关系为

$$\Delta q = \frac{A}{S} \quad (3)$$

对一高斯对称分布曲线有

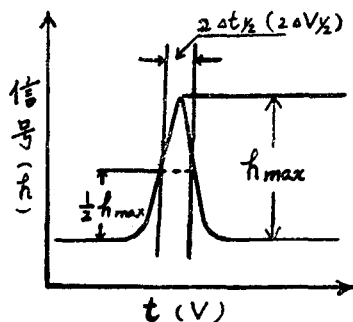


图 1 溜出曲线

$$A = 1.065 h_{\max} (2\Delta t_{1/2}) \quad (4)$$

而只有当 $h_{\max} \geq I_b$ 时, 才能鉴知出有物质存在, 即对该物质的最小鉴定量 $\Delta q_{\min}$ 为

$$\begin{aligned} \Delta q_{\min} &= 1.065 (2\Delta t_{1/2}) \frac{h_{\max}}{S_t} \\ &= 1.065 (2\Delta t_{1/2}) \frac{I_b}{S_t} \\ &= 1.065 (2\Delta t_{1/2}) M_t (\text{克}) \end{aligned} \quad (5-1)$$

或

$$\Delta q_{\min} = 1.065 (2\Delta V_{1/2}) M_v (\text{毫升}) \quad (5-2)$$

因此气相色谱法对某一物质的最小鉴知量 $\Delta q_{\min}$ 不但决定于鉴定器的敏感度 M , 并且和色谱峰的区域宽度 ($2\Delta t_{1/2}$, $2\Delta V_{1/2}$) 有关。设 k' 为相应单位柱体积的保留值, 它与色谱死时间 t_r^0 和显示保留时间 t_r' 的关系为

$$k' = \frac{t_r'}{t_r^0} \quad (6)$$

设用 $k' = 1$ 及 $k' \rightarrow \infty$ 的物质所测得的代表色谱柱效能的有效塔片高度分别为 λ_{eff}^1 , $\lambda_{\text{eff}}^\infty$, 载气线速为 u 厘米/秒, 色谱柱长为 L , 管截面积为 q 时, 色谱区域宽度为*

$$2\Delta t_{1/2} = \sqrt{\frac{5.54 \cdot \lambda_{\text{eff}}^\infty \cdot L}{u}} (k' + \beta) \quad (7-1)$$

$$2\Delta V_{1/2} = 2\Delta t_{1/2} \cdot F_c = q \sqrt{5.54 u \cdot \lambda_{\text{eff}}^\infty \cdot L} (k' + \beta) \quad (7-2)$$

其中

$$\beta = \sqrt{\frac{\lambda_{\text{eff}}^1}{\lambda_{\text{eff}}^\infty}} - 1 \quad (8)$$

从(5-1), (5-2), (7-2)可知, 色谱柱效能愈高愈好, $\lambda_{\text{eff}}^\infty$, β 值愈小愈好, 它们直接影响分析方法的最小鉴知极限。此外还可推知, 当柱长一定时, 不同物质的 $\Delta q_{\min}$ 值是随显示保留时间增加而成线性关系增大。这些推论在报告^[14]中得到了实验证明。

此外所选择的柱长 L 应能使混合物中最难分离的“物质对”分离。设此时该二物质的相对保留时间为:

$$\alpha_{\min} = \frac{t_r'(2)}{t_r'(1)},$$

此时^[4]

$$L_{\min} = \frac{22.2 \lambda_{\text{eff}}^\infty}{(\alpha_{\min} - 1)^2} \quad (9)$$

将(9)式代入(7-1)式可得*

$$2\Delta t_{1/2} = \frac{11.8 \lambda_{\text{eff}}^\infty}{(\alpha_{\min} - 1) u} \left(1 + \frac{\beta}{k'}\right) (\beta + k') \quad (10-1)$$

* 推导见附录

$$2\Delta V_{\frac{1}{2}} = \frac{11.8\lambda_{\text{eff}}^{\infty} \cdot q}{(\alpha_{\min} - 1)} \left(1 + \frac{\beta}{k'}\right) (\beta + k') \quad (10-2)$$

从而可知吸附剂的选择性对最小鉴知极限也有很大的影响。根据文献可知要分离 O_2 , N_2 , CO , CH_4 可采用硅胶、活性炭和 $5 \text{ \AA}$ 分子筛作吸附剂,而其中 O_2 和 N_2 的分离最困难,表 3 中列出了有关的数据。又根据 (10)、(5) 式可推算出以分子筛柱为标准时的相对最小鉴定量。从表 3 可知用分子筛分离上述混合物最好,采用其它吸附剂时则可使最小鉴定量增大几十倍。总之,正确地选择色谱柱对痕量分析甚为重要。当所选用的鉴定器相同时,改变色谱柱及操作条件有时可使气相色谱法的最小鉴定极限变化 100 倍以上。

表 3 不同吸附剂用于分离氧、氮的比较

吸 附 剂	分 子 筛	活 性 炭	硅 胶
柱 温	100℃	室 温	-78℃
$\alpha_{\min}(\text{O}_2, \text{N}_2)^{[20]}$	2.5	1.17	1.37
$\alpha_{\min} - 1$	1.5	0.17	0.37
相 对 $\Delta q_{\min}$	1	88	40

表 4 中列出了不同作者采用分子筛作吸附剂时所测得的对不同物质的最小鉴定量。在此特别引人注意的是 Berry 的结果。他采用氦放射性离子化鉴定器测得的对永久性气体的鉴定极限为 1×10^{-3} 微升,比一般最好的方法还小 100 倍。此时他采用特殊结构的离子化室及超纯的 He 作载气^[18]。

表 4 不同作者采用不同鉴定器所测得的对各种物质的最小鉴定极限(微升)

采用鉴定器	作 者	分 析 物 质	最小鉴定极限
钨丝热导池	化学物理所 ^[7]	H_2, He	2×10^{-2}
		$\text{Ar}, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4$	$2 \sim 4 \times 10^{-1}$
	Timms ^[21]	O_2	5×10^{-1}
截面积放射性离子化鉴定器	Abel ^[22]	CO_2 (用硅胶作吸附剂)	5×10^{-2}
氦放射性离子化鉴定器	Ellis ^[23]	O_2	1×10^{-1}
	Berry ^[18]	$\text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4$	1×10^{-3}

(三)增加样品加入量

在实际工作中,需要测定的并不是某一杂质的绝对量,而是它在样品中的浓度 $P_i\%$ 。因此希望气相色谱法对该杂质的最低鉴知浓度 $(P_i\%)_{\min}$ 愈小愈好。而最小鉴知浓度则不仅和最小鉴知量 $\Delta q_{\min}$ 有关,并且和样品加入量 Q 也有直接关系,即

$$(P_i\%)_{\min} = \frac{\Delta q_{\min}}{Q} \cdot 100\% \quad (11)$$

因此必须考虑增加样品加入量的途径。

1. 台阶色谱法

从公式(11)表面看来可以无限制地增加样品用量以降低最小鉴知浓度。但实际上当

气体样品量增加到一定程度时(一般在 50 毫升以上),色谱峰宽增大而峰高不再增加,色谱峰出现平头现象,Жуховицкий 将它称为台阶色谱^[3,6]。此时峰的极大点浓度 $C_{\max}$ 和样品中该杂质的原始浓度 $P_i\%$ 相同。而且分析方法的最低鉴知浓度 $(P_i\%)_{\min}$ 和鉴定器的敏感度 M_v 相等:

$$(P_i\%)_{\min} = M_v$$

这时虽然需要适当增加色谱柱长,但是它已克服了色谱分离对痕量分析所带来的消极因素。同时由于此时可以从峰高直接定量,结果重复性较好,故特别适合于控制分析。唐学渊、钟衡等同志提出氩中杂质分析的方法^[12,13]也采用了类似的原理,得到了良好的结果。对固体中含有的痕量气体,则可采用增加样品用量办法来降低最小鉴知浓度,但当固体中含有其他气体时,则应考虑其他气体的影响(如分析黑云母中 Ar 时还要考虑含有的其他气体^[15])。

2. 吸附浓缩法

当所用吸附剂对要分析气体中的主要成分有强烈的(或较强烈的)吸附作用时,则可利用它将主要组成吸收除去,使痕量杂质浓缩,此时可增加样品用量而不使色谱区域加宽。采用分子筛作吸附剂来分析氮、氩、丁二烯等气体中的痕量氫^[11,14]即属于这种类型。国外还利用同样原理来分析 CO_2 中含有的 O_2 , N_2 , CO , CH_4 等痕量杂质^[2]。吸附浓缩法有两种情况,一种是将吸附剂用载气饱和,然后再加入欲分析的混合气体以达到浓缩的目的。例如选用氮气作载气饱和,再加入丁二烯使其中含有的微量 H_2 气浓缩,此时由于分子筛对丁二烯的吸附,又使原来被吸附的 N_2 气脱附,因而形成 N_2 和 H_2 的混合气体,这样氫的浓度就有所增加(因为分子筛对丁二烯的吸附能力比对 N_2 气强),但是还有限度。另外一种方法是采用真空浓缩法,即将分子筛柱先抽空,然后再引入样品,这时浓缩后的 H_2 气不再被载气所冲稀,有利于进一步降低最小鉴知浓度,但此时要克服真空下漏气的技术关键问题。

3. 变温浓缩法

关于这方面的理论分析已在文献^[2]中讨论过,在此不再重复。唐学渊等同志进一步用它解决了气体中二氧化碳等分析问题。

(四)降低分析空白值

这是在实际工作中的一个重要技术关键。前报^[2]中已讨论过,要分析痕量气体杂质,必须使所用载气有很高的纯度。为了测定固体中痕量气体杂质,则需使加热用的发热体有很小的空白值。后者已成为目前进一步缩小样品用量、降低最小鉴知浓度的主要技术关键。

此外色谱方法需要用其他基准方法或用标准气体样品来校正,这也是解决的重要技术关键。

参 考 文 献

- [1] Туркельтауб, Н. М., ЖАХ, 5, 200 (1950).
- [2] 卢佩章,气体和液体有机物中微量杂质的分析,全国第一次气相色谱报告会资料,第 12 号,1961 年,大连。
- [3] Жуховицкий, А. А., Туркельтауб, Н. М., Нефтехимия 3, № 1, 135 (1963).
- [4] 卢佩章、周良模、陈洪薇等,气相色谱学,即将出版。
- [5] Nogare, S. D., Juvet, R. S. Jr., Gas Liquid Chromatography. Interscience Publishers. New York-London 1962, p. 300—318.

- [6] Жуховицкий, А. А., Туркельтауб, Н. М., Газовая хроматография, Гостоптехиздат, Москва, 1962.
- [7] 卢佩章、周良模、马兆兰、夏爱竹、黄洪钺, 高灵敏度钨丝热导池鉴定器及其在气体分析中的应用, 见本文集。
- [8] 丁景羣、李文浩、孙乐喜、朱葆琳, 化学通报, No. 12, 745 (1962).
- [9] 唐学渊、钟秀贞、卢佩章, 氙中痕量氧、氮、氩的气相色谱分析, 见本文集。
- [10] 唐学渊、高增, 氙中痕量氮的气相色谱分析, 见本文集。
- [11] 唐学渊、沈满珍、钟秀贞、修振佳, 气体中痕量氙的气相色谱分析, 见本文集。
- [12] 唐学渊、钟秀贞, 氙中氩、氧、氮的色谱快速分析, 见本文集。
- [13] 钟 衡, 永久性气体痕量分析自动色谱仪的研制, 见本文集。
- [14] 卢佩章、王才珠、汪瑞华、王小宇, 丁二烯中痕量气体杂质的分析, 见本文集。
- [15] 卢佩章、杨维琛、戴植模、丁炳哲、马兆兰、赵昌吉、姚爱凤, 真空熔融气相色谱法用于测定固体中痕量气体, 见本文集。
- [16] 唐学渊、朱凤顺, 气体中痕量碳氢化合物的分析, 第一报, 痕量甲烷的分析, 见本文集。
- [17] 沈昌宁、沈引娣、胡承林等, 稀有气体气相色谱分析, 中国化学会 1963 年年会论文摘要集, 青岛 (1963 年 7 月)。
- [18] Berry, R., Gas Chromatography (Ed. by M. Van Snaay), Butterworths London, p. 321 (1962).
- [19] 易大年、陈光明, 纯乙炔中微量乙炔及丁二烯的气体色谱分析法, 中国化工学会 1963 年年会上报告。
- [20] Littlewood, A. B., Gas Chromatography, Academic Press, New York and London, 1962, p. 376.
- [21] Timms, D. G., Konrath, H. J., Chirnside, R. C., *Analyst*, **83**, 600 (1958).
- [22] Abel, R., Deshmertzing, H., *Anal. Chem.*, **35**, 1754 (1963).
- [23] 鹿岛次郎、山崎卓雄, 分析化学(日), **12**, No. 4, 347 (1963).
- [24] 铃木祝寿, 分析化学(日), **11**, No. 6, 618 (1962).
- [25] Evens, F. M., Fassel, V. A., *Anal. Chem.*, **35**, 1444 (1963).
- [26] Jeffery, P. G., Kipping, P. J., *Analyst*, **88**, No. 1045, 266 (1963).
- [27] Roff, J. A., *Chem. & Ind.*, No. 13, 538 (1963).
- [28] Jeffery, P. G., Kipping, P. J., *Analyst*, **87**, No. 1034, 379 (1962).
- [29] Lewis, L. L., Melnick, L. M., *Anal. Chem.*, **34**, 868 (1962).
- [30] Hynek, R. J., Nelen, J. A., *Anal. Chem.*, **35**, 1655 (1963).
- [31] Guldner, W. G., *Anal. Chem.*, **35**, 1744 (1963).
- [32] Calwey, A. K., *Talanta*, **10**, 310 (1963).
- [33] Bradley, H. L., Moore, C. R., Abstracts of Papers presented at the 7th Conf. on Anal. Chem. in Nucl. Technol. Gatlinburg Tenn., Oct., 8—10, 1963, Abstr. 47.
- [34] Hillen, L. W., Thakray, M. J., *J. Chromatog.*, **10**, No. 3, 309 (1963).
- [35] Lysyj, I., Offner, H. G., Bedwell, V. E., *J. Chromatog.*, **11**, 320 (1963).
- [36] Feichtinger, H., Bächtold, H., Schuhknecht, W., *Schweizer Archiv*, **25**, No. 12, 426 (1959).
- [37] Feichtinger, H., Bächtold, H., Brauner, K., *Schweizer Archiv*, **28**, No. 3, 125 (1962).
- [38] Mungall, T. G., Mitchen, J. H., Johnson, D. E., *Anal. Chem.*, **36**, 70 (1964).
- [39] Roehrig, J. R., Simons, J. C., USP 3,005,006 (Nov. 20, 1962).
- [40] Callahan, M. C., O'Donel, J. P., *Oil Gas J.*, **61**, No. 18, 119 (1963).
- [41] Lysyj, J., Presented at the 4th Intern. Gas Chromatographic Symp., Michigan State Univ., 1963.
- [42] Richardson, R. D., Presented at the Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectry, March, 4—8, 1963.
- [43] Meyer, A. S., Report, 3372, Oak Ridge Nat'l. Lab. Gas Cooled Reactor Program, Semi-annual prog. rept. for period Ending Sept., 30, 1962, p. 432—434.
- [44] Pfefferele, W. C., USP 3,087,112 (April, 23, 1963).
- [45] Attrill, J. E., Boyd, C. M., Meyer, A. S., Abstr. of Papers, 21B, Div. Anal. Chem. 144th Meeting, ACS, Los Angeles, Calif, March, 31, April, 5, 1963.
- [46] Bourke, P. J., Dawson, R. W., Denton, W. H., Abstracts of Papers, Presented at the 7th Conf. on Anal. Chem. in Nucl. Technol., Gatlinburg Tenn., Oct. 8—10, 1963, Abstr. 50.
- [47] Karlsson, B. M., *Anal. Chem.*, **35**, No. 9, 1371 (1963).
- [48] Horton, A. D., Meyer, A. S., US Govt. Rep. ORNL-3397-UC4. Oak Ridge Nat's Lab. Anal. Div. Feb., 8, p. 45—50 (1963).
- [49] Gnauck, G., Instruments and Measurements, Academic Press, New York, 1961, 435—446.
- [50] Juvet, R. S., Tivh, F., Presented at Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectry, March, 4—8, (1963).
- [51] Scott, C. G., Phillips, C. S. G., *Nature*, **199**, No. 4888, 66—67 (1963).
- [52] Вагин, Е. В., Петухов, С. С., Жекезняк, В. И., *Зав. лаб.*, **28**, № 2, 140—141 (1952).
- [53] Morgantini, M., *J. Chromatog.*, **9**, No. 4, 536 (1962).
- [54] Вигдергауз, М. С., Гольберг, К. А., Савина, И. М., Афанасьев, М. И., Зимин, Р. А., Бахарева,

- Н. И., *Заб. лаб.*, **28**, № 2, 149 (1962).
 [55] Данцит, Г. Н., Оречкин, Д. Б., *Заб. лаб.*, **28**, № 2, 136, (1962).
 [56] Jahn, T., *The Analyzer* (Beckman Instruments Inst.), **4**, No. 2, 13 (1963).
 [57] Cropper, F. R., Kaminsky, S., *Anal. Chem.*, **35**, 735 (1963).
 [58] Lovelock, J. E., Shoemaker, G. R., Zlatkis, A., *Anal. Chem.*, **35**, 461 (1963).
 [59] Landawne, R. A., Lipsky, S. R., *Nature*, **189**, 571 (1961).
 [60] Shanin, M. M., Lipsky, S. R., *Anal. Chem.*, **35**, 467 (1963).
 [61] Berry, R., *Nature*, **188**, 578 (1960).
 [62] Ellis, J. F., Forrest, C. W., *Anal. Chim. Acta*, **24**, 329 (1961).
 [63] Gnauck, G., *Z. Anal. Chem.*, **189**, 124 (1962).

附 录

影响色譜区域寬度的因素^[4]

由于有效塔片数 n_{eff} 和显示保留时间与色譜区域寬度的关系为:

$$n_{\text{eff}} = 5.54 \left(\frac{t'_r}{2V t_{\frac{1}{2}}'} \right)^2$$

故

$$2\Delta t_{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{5.54}{n_{\text{eff}}}} t'_r$$

而

$$t'_r = \frac{L}{u} k', \quad n_{\text{eff}} = \frac{L}{\lambda_{\text{eff}}}, \quad \lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{eff}}^{\infty} \left(1 + \frac{\beta}{k'} \right)^2,$$

故

$$2\Delta t_{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{5.54 \lambda_{\text{eff}}^{\infty} L}{u}} (\beta + k') \quad (7-1)$$

同时为了使混合物中最难分离的“物质对”分离,必须采用一定长度的色譜柱,即

$$L_{\min} = \frac{5.54 K_1^2}{H_{\text{最难}}^2} \lambda_{\text{eff}}^{\infty} \quad (12)$$

其中

$$H = (\alpha_{\min} - 1) \left(\frac{1}{1 + \frac{\beta}{k'}} \right) \quad (13)$$

对痕量杂质分析时, K_1 应选择为 2, 将(13)式代入(12)式,再代入(7-1)式即可得

$$2\Delta t_{\frac{1}{2}} = \frac{11.8 \lambda_{\text{eff}}^{\infty}}{[\alpha_{\min} - 1]u} \left(1 + \frac{\beta}{k'} \right) (\beta + k') \quad (10-1)$$

純气体的質譜分析

何永年 陈維大 赵惠元

一 前 言

近来, 优质合金在保护气氛下进行冶炼与热处理已广泛应用。由于气体的组份与杂质的含量直接影响金属产品的性能, 因此必需了解所使用气体的组份与杂质的含量。

分析气体的方法有化学法、光谱法、色层法及质谱法等。质谱法为最近发展起来的一种方法, 其优点是取样量少, 可以同时分析所有组份, 灵敏度高, 准确及快速等。

我们用阿特拉斯 (ATLAS) 工厂制造的 CH4 58/IV 型改良式质谱计, 进行过纯气体氮、氩、氧、氩、一氧化碳、二氧化碳中杂质的分析, 获得了良好的结果。

二 基本原理

质谱分析的基本原理是被分析物质的分子(或原子)在离子源中被电离成带正电的离子。后者再用纵电场加速并聚焦成束, 使其射入一个横磁场(或电场)。离子束便发生横向偏转。这时由于荷质比不同, 不同物质的离子偏转的程度也不同。如图 1 所示。

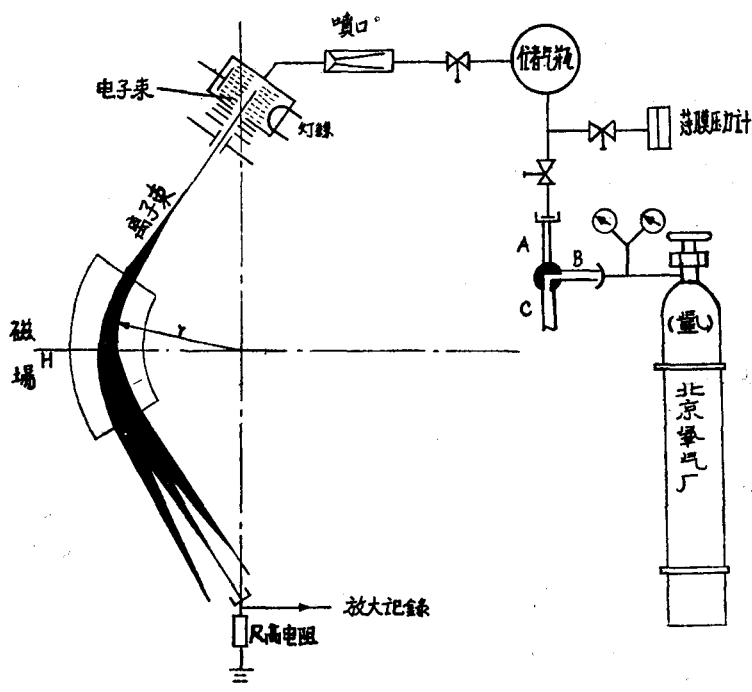


图 1 质谱原理图

离子束偏转的曲率半径为:

$$r = 204.5 \frac{\sqrt{V}}{H} \cdot \sqrt{\frac{M}{e}} \quad (1)$$

式中: r ——曲率半径(厘米), H ——磁场强度(奥斯特), V ——离子加速电压(伏), M ——离子质量(原子质量单位), e ——离子电荷(电子电荷单位)。

在质谱计中为了便于接收和直接记录离子流的强度, 将接收器固定在某一离子轨迹上。这时如果其他条件不变, 在某一磁场强度 H 下, 就有一定荷质比 M/e 离子束落在接收器上。因此, 只要我们连续改变磁场强度, 则被分析样品中各不同荷质比的组分将依次落在接收器上。从磁场强度的大小可以判断它的荷质比; 从离子流的强度可以确定相应物质的含量。

文献[1]指出, 气体混合物的所有组分, 在扣除了仪器的“空白”后, 其离子流强度和它在离子源的分压成正比。

$$I = kp \quad (2)$$

I ——某成分的离子流强度;

p ——某成分的分压;

k ——比例常数。

因此, 在事先用纯气体测得值后, 可以用它除离子流强度 I 而得该物质的分压 p 。如果此分压被总压 P 除, 可得出该物质在样品中的百分含量。

$$x\% = \frac{p}{P} \times 100\% = \frac{\frac{I}{k}}{P} \times 100\% \quad (3)$$

可见利用质谱计可以进行气体成分分析。在进行分析时, 样品总压 P 可以用质谱计上一个事先由麦克劳真空计校正好的薄膜微压力计来测定。

用薄膜微压力计测定样品压力时, 压力计上读数 h 值和压力 P 之间有如下关系:

$$P = dh^2$$

d ——薄膜微压力计常数(用麦克劳计校正测得)。

当用某纯气体来测定 k 时:

$$k = \frac{I_p}{P_p} = \frac{I_p}{dh_p^2}$$

式中: I_p ——某纯气体的离子流强度; P_p ——某纯气体的压力。

为了计算方便, 令:

$$\frac{I_p}{h_p^2} = K, \quad \text{则} \quad k = \frac{K}{d}$$

代入公式(3)中, 则:

$$x\% = \frac{\frac{I}{k}}{P} \times 100\% = \frac{\frac{dI}{K}}{dh^2} \times 100\% = \frac{\frac{I}{K}}{h^2} \times 100\% \quad (4)$$

如果将样品的总压用另一个事先由麦克劳真空计校正好的薄膜电容压力计来测量, 则试样量能增加约十倍, 因此分析灵敏度相应提高十倍。已用此进样测定法分析惰性气体氩及常用气体氩及氮中杂质含量, 效果很好。但该方法不宜用于氧及水蒸汽中杂质分

析,否则会使离子源中灯丝受到氧化,缩短使用期限。分析时可直接用公式(3)计算结果。

在氮及一氧化碳的分析中,都会遇到相同质量数 N_2 (28.015) 与 CO (28.004) 互相干扰的问题。要把它们分开,可用下述方法计算。

在记录纯一氧化碳的质谱时, CO^{28} 与 C^{12} 峰之间有一定的比例关系。因此,为了把总的质量数 28 峰,分成为 N_2 和 CO 的分量峰,我们可以用 C^{12} 峰值乘以 CO^{28}/C^{12} 比值得出 CO^{28} 峰值。再从总的质量数 28 峰值中减去 CO^{28} 峰值,即可得 N_2 峰值。

当样品中同时又含有 CO_2 时,因为它也能产生 C^{12} 峰,所以在计算时要扣除 CO_2 产生 C^{12} 峰值的干扰。

三 分 析 方 法

(一)取样与进样方法

分析气体试样时,取样与进样方法是一个关键,不但制订的方法要正确,而且要有一定的操作经验,这样才能保证分析结果的准确。

针对不同分析对象,采用了以下三种简易可靠的方法。

1. 直接进样法用一个三管二通阀门(见图 2, A),玻璃管 A 用真空封腊与一金属头相连,这金属头再与质谱计入口连接,在连接处要垫一片聚四氟乙烯(厚 1 毫米),这样可以防止金属联接处漏气。

首先转动阀门使管 B 与管 C 相通,分析气体从管 B 进入,通过二通阀门从管 C 排入大气。这样通几分钟后,就可以将管 B 及阀门处空气冲净。同时,把管 A 抽成高真空,用质谱计检查管 A 漏气情况,证明在短时间内不漏气后,再将阀门转为管 B 与管 A 相通,然后立即又转回到原来状态(管 B 与管 C 相通),这时分析气体已进入管 A 中。在半分钟内使管 A 中气体进入质谱计的储气瓶(约 6 升)中,用薄膜电容压力计测压力后,即可分析。

储气瓶到离子源之间有一固定直径的喷口,它使得在测量离子流强度过程中,储气瓶进入离子流的压力降变化很慢,这样保证了离子流强度的稳定。

这种取样法的特点是:直接在实验室内取样,一次进行漏气试验后,不用取下阀门,又可连续使用。

2. 间接进样法

将二个高真空阀门连接起来,制成一个取样管(如图 2, B)。在使用前应检查阀门是否漏气。

取样前先用被分析气体冲洗取样管(从管 D 进入,通过二阀门从管 E 排入大气),直到取样管内大气冲净(约几分钟),立即同时关闭二阀门。取二阀门间的一段容积的气体作为分析样品。

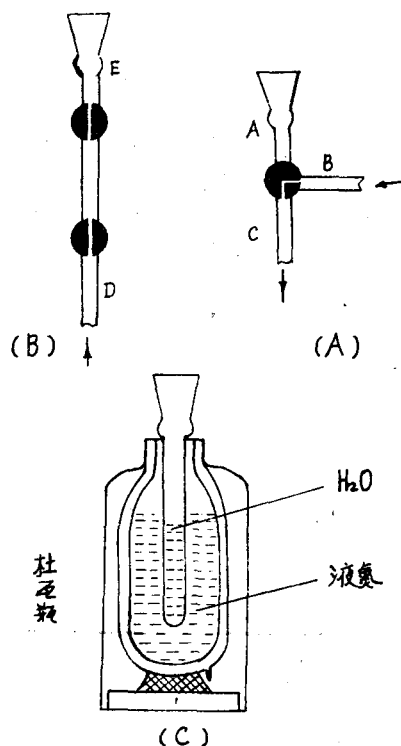


图 2 进样用装置

把取样管一端连一个金属头后,安在质谱计进口上(同第1节).先将管 E 抽成高真空,证明不漏气后,转动阀门3,使分析气体进入质谱计的储气瓶中,测压后待分析.

这种取样管的特点是:不一定要在本实验室内取样,每次取样后都需作漏气试验.

3. 进水法

为了得到纯净的水蒸汽试样,将数毫升刚煮沸过的二次蒸馏水放入一个试管内,试管口接一金属头,再将金属头连于质谱计进气入口上.用液氮把蒸馏水冻结成冰,然后抽去冰面上的空气.移去液氮,提高试管温度,冰即熔化.在真空下水容易蒸发成蒸汽,这时打开质谱计上输入阀,即能获得不含空气的纯水蒸汽.用薄膜压力计测量水蒸汽压.

(二) K 值的测定

将纯气体输入质谱计储气瓶后,即可用薄膜微压力计测定 h_p 值,然后记下它的峰值 I_p . 这样就得到:

$$K = \frac{I_p}{h_p^2}$$

现将各种气体在不同能量的电子轰击时测得的 K 值变化曲线表示在图3中.

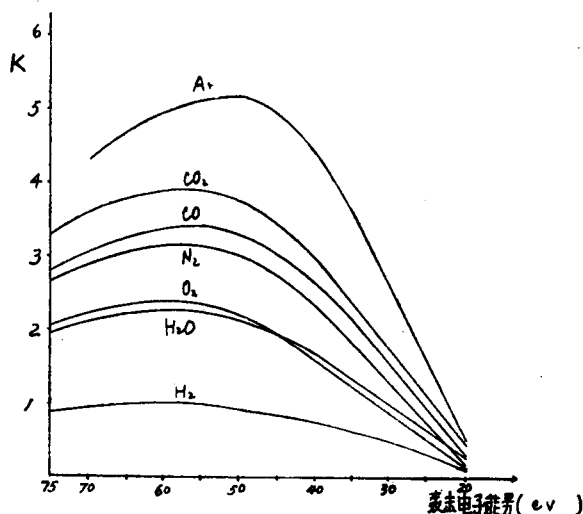


图3 在不同能量的电子轰击下的 K 值曲线

为了测定的 K 值准确起见,使用的气体纯度最好在 99% 以上.如果测 K 值时用的气体纯度不够,可以用质谱分析该气体的杂质后,将 K 值进行校正.

我们使用北京电子管厂的氩气,北京氧气厂的氩、氮及氧气,基本上都符合要求. CO 和 CO_2 是自制的,效果很好.其方法为:

一氧化碳是在热浓硫酸中逐渐加入少量甲酸脱水而成的.

二氧化碳是用石灰石在吉普发生器内与盐酸作用产生的.

由于 K 值的变化对分析误差的影响最大,因此我们经常用纯气体

表1 各种纯气体的 K 值变化

K 值 (10^{-6}) 气体	日/月	10/5	18/6	19/7	9/8	5/9	20/9	25/10	平均值 (10^{-6})
Ar		5.13	—	5.12	4.86	—	5.28	—	5.10 ± 0.24
H_2		1.02	1.04	0.99	1.05	—	1.08	1.05	1.04 ± 0.05
N_2		3.17	3.27	3.19	3.11	3.13	—	3.23	3.18 ± 0.09
O_2		2.36	—	—	—	—	—	—	2.36
H_2O		2.27	—	—	—	—	—	—	2.27
CO_2		3.93	—	3.96	—	—	—	—	3.95 ± 0.02
CO		3.43	—	3.49	—	—	—	—	3.46 ± 0.03

进行校正;表 1 中列出了半年中各次测定的 K 值。从表看出,在同一电离条件下 K 值的变化是不大的。

(三)计算方法

以氩气分析为例。被分析氩气进入储气瓶后,用薄膜电容压力计测得其压力 $P=1.78$ 托。在电子轰击能量为 55 电子伏特时记录的质谱峰值及计算得出的分析结果列于表 2 中。

表 2 氩气质谱分析结果

杂 质	H ₂ O	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂
峰 值 (伏)	0.0366	0.576	0.0111	0.0095	0.0048
杂 质 %	0.0173	0.194	0.0050	0.0020	0.0013

有了表 2 中杂质离子流峰值后,代入公式(3)中,计算出杂质百分含量:

$$\text{H}_2\text{O}\% = \frac{I}{k \cdot P} \times 100\% = \frac{0.0366}{119 \times 1.78} \times 100\% = 0.0173\%$$

$$\text{N}_2\% = \frac{0.576}{167 \times 1.78} \times 100\% = 0.194\%$$

$$\text{O}_2\% = \frac{0.0111}{124 \times 1.78} \times 100\% = 0.0050\%$$

$$\text{Ar}\% = \frac{0.0095}{268 \times 1.78} \times 100\% = 0.0020\%$$

$$\text{CO}_2\% = \frac{0.0048}{208 \times 1.78} \times 100\% = 0.0013\%$$

由于分析杂质总含量为 0.2196%, 因此该氩气的纯度为 100 减去总杂质质量: 99.78%。

四 方 法 讨 论

(一)本底问题

在微量成分分析时,本底的大小及稳定情况往往会影响分析方法的灵敏度与精确度;因此为了提高分析灵敏度与精确度,就需要把本底降到最低的限度,也只有达到仪器最小本底时,才能使本底值稳定。

在降低本底过程中,曾经遇到某些问题,也采取了一些措施,总结以下几点:

1. 要达到良好的高真空,仪器真空系统各元件必须是完好的,尤其需要注意气体入口处的金属阀及关闭汞扩散泵阀。这可以用局部检查或漏气试验加以验证。
2. 离子源达到高真空后,由于金属的吸气作用;当离子源加热时就会有解析现象,因此金属管道的加热脱气是必要的。
3. 在离子源加热及冷却过程中,由于金属的热胀冷缩现象,使原来离子源外壳上旋紧的螺丝变松了,这样就会影响离子源的真空度。可以在离子源加热冷却后重新旋紧离子源外壳上的各个螺丝,这样反复二、三次后即能达到要求。以后经常检查。
4. 采取以上这些措施后,为了进一步降低本底,可以用纯氩或纯氦等气体输入仪器储

气瓶中,然后打开喷口阀,冲洗离子源(此时打开汞泵阀)。这方法在一定程度上对本底降低很有效。

5. 本底稳定情况决定于最小本底的量。我们仪器上目前本底情况见表 3。

表 3 CH₄ 质谱计本底值

质 量 数	2	18	20	28	32	40	44
峰 值 (安)	4×10^{-14}	1.2×10^{-18}	$< 3 \times 10^{-15}$	1.5×10^{-18}	5×10^{-15}	1×10^{-14}	9×10^{-14}

(二)准确度

为了验证分析方法,我们对比了化学法和质谱法的分析结果,其数据见表 4。另外,用合成的混合气体与质谱分析结果进行比较(见表 5)。得出的数据不但说明了方法本身的准确度情况,而且也说明了元素间没有互相干扰影响。

表 4 纯氩中杂质质谱与化学分析结果

试 样 号	杂 质 成 分	质谱分析(%)	化学分析*(%)
44269	N ₂	0.0055	0.00526
	O ₂	0.00043	0.000611
	H ₂ O	0.029	—
234395	N ₂	0.0052	0.007
	O ₂	0.00048	0.0005
	H ₂ O	0.027	—

* 北京氧气厂分析结果。

表 5 混合气体配制与分析结果

配 制 成 分	配制比例(%)	质谱分析(%)	相对误差(%)
① CO CO ₂	38.2	37.8	1.05
	61.8	62.2	0.65
② N ₂ H ₂	49.5	49.8	0.60
	50.5	50.2	0.60
③ N ₂ O ₂	71.1	71.6	0.70
	28.9	28.4	1.72
④ N ₂ CO ₂	70.5	70.6	0.14
	29.5	29.4	0.34
⑤ H ₂ CO ₂	25.1	24.3	3.20
	74.9	75.7	1.07

(三)精确度

以氩气及氦气分析为例,统计了方法的精确度,含量在 0.x—0.00x% 范围内,其单次分析标准误差为 1—6%。分析结果见表 6 及表 7。