

用大气压离子质谱测定高纯氮 中的痕量 N_2O 和 NO *

周泽义 谌永华 梁建平 腾跃 盖量京
(国家标准物质研究中心 北京 100013)

[摘要] 本文介绍了用大气压离子质谱 (API-MS) 分析气体中痕量组分的方法, 并用 API-MS 测定了高纯氮中的痕量组分 N_2O 和 NO , 不确定度分别为 15% 和 17%。探讨了 API-MS 分析条件和影响因素。

关键词: 大气压离子质谱 气体 痕量组分

对气体痕量组分定量分析一直是气体行业、环境监测领域、半导体电子工业和湿度领域等亟待研究解决的问题。近十几年来, 大气压离子质谱仪 (简称 API-MS) 在一些先进的国家得到了发展, 并将这一分析技术用于高纯气体中痕量组分的分析。日本化工研究所于 80 年代初期, 用 API-MS 的方法研究高纯气体中的痕量组分^[1~3]。该方法的高灵敏度和高选择性, 使其在高纯气体中的分析中显示出独特的优点。目前, 我国从国外引进的用于痕量气体分析大气压离子质谱只有两台。

1 API-MS 装置特点及原理

API-MS 与其它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进行实现的, 而在 API-MS 中, 物质的离子化是在大气压的气氛中发生的。被分析的物质和离化的载气发生离子分子反应, 载气的一次电离可以用放射性同位素发射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, 可使用的载气有 N_2 、 O_2 、He、Ar、空气等气体。

在离子源内的载气中, 如果存在电离电位较低或亲质子的高分子 M, 则可以与 N_4 、水基团等离子发生电荷移动, 质子转移可使 M 离化。一次电离的 M^+ 或 MH^+ 如果碰到易被离化的分子 M 则又使 M 离化。所以在大气压下, 由于分子的平均自由程短, 引起频繁碰

2001 - 05 - 22 收

* 本研究由国家标准物质研究中心基础研究基金资助

第一作者简介: 周泽义, 男, 35 岁, 副研究员。物理化学专业博士后, 环境分析化学博士后

撞,在浓度低时,几乎所有分子被离化。在一定条件下 API 中的离子分子反应可发生选择性的离化,其灵敏度比一般的质谱仪可提高几十倍。在 API-MS 中改变载气或在载气中加入电离电压比较低的物质,可以改变样品分子离子化的选择性。

该仪器主要由取样系统、API 离子源、质量分析系统及检测系统组成。其气路和离子系统装置示意图如图 1 所示。API-MS 定量方法采用标准添加法,即在相同的测定条件下,用精密质量流量控制装置准确地控制引入分析系统的样品气体及标准添加气体的流量。样品气的流量控制在 1 L/min 左右,标准添加气体的流量控制在 20 L/min 以内,保持一定的流量分别加入到样品中。这样,在混合室中,标准添加气的浓度由 ppm 稀释到 ppb 级。测定相应离子的质谱强度,然后,以上述测定的质谱强度对添加的标准气体含量作图,用外推法求出样品气中某一痕量组分的含量。

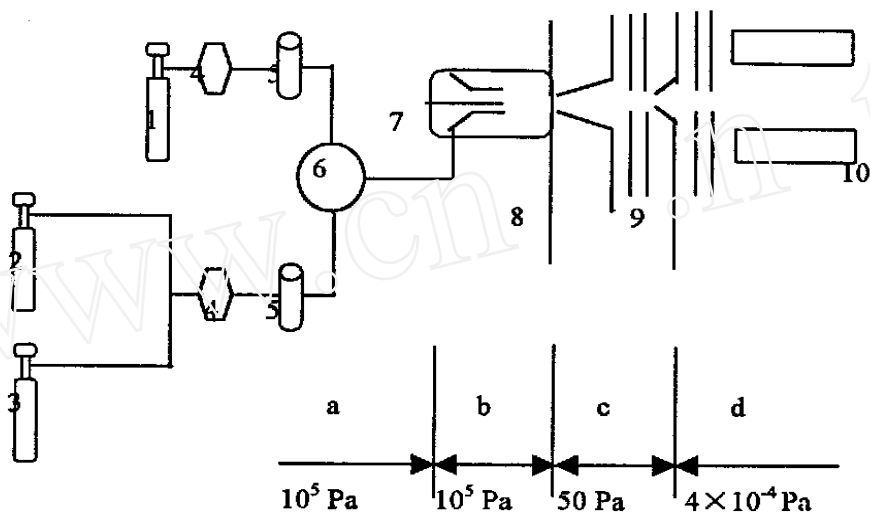


图 1 气路和离子系统示意图

(a) 气体进样部分; (b) 离子化部分; (c) 差动泵浦部分(碰撞室); (d) 质量分析部分

- | | |
|---------------------------------|---|
| (1) 空气或高纯气体; | (2) 含有 500×10^{-6} mol/mol Kr 或 Xe 的高纯氮; |
| (3) 氮中 NO 或 N_2O 标准气(添加法用标气); | (4) 质量流量计; |
| (5) 冷阱及净化剂; | (6) 气体混合室; |
| (7) 针放电电极; | (8) 第一细气孔(直径为 0.1 mm); |
| (9) 第二细气孔(直径为 0.3 mm); | (10) 双聚焦质量分析计。 |

2 实验部分

离子室离子源由针电极电晕放电产生,放电电流约为 $5 \sim 15 \mu A$ 。碰撞室长度为 6 mm,位于离子源和质量分析计之间,由两个细孔电极隔开,并由转子泵抽真空。双聚焦质量分析计由油扩散泵抽真空。通常,高压下的离子化将产生很多种基团离子^[4,5],这些基团离子在碰撞室(压力约为 50 Pa)与中性分子多次碰撞而分解。碰撞室两细孔电极之间加有一 $0 \sim 240$ V 的偏移电压,用以改变离子的密度或研究基团离子的裂解过程。

样品气为市售高纯氮(99.99%),痕量气体分析的取样技术至关重要,必须使取样系统有很好的气密性和取样的重复性,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,以防止水、氧等对分析的干扰。取样部分配备了三台精密质量流量控制装置,分别计量样品气及标准添加气体的流量,这些质量流量计的流量均经过精确的校正。分析前必须充分吹洗整个气路,使得吸附和解吸的杂质达到动态平衡。当光谱显示主要电离的离子变为 N^+ 、 N_2^+ 、 N_3^+ 时,开始进行定量分析。

为了辨别具有同样分子量的离子,在分析中加入 Kr 或 Ar 气体,其浓度保持在 100×10^{-6} mol/mol。这样,电离势高于 Kr 或 Ar 的分子,其电离就会受到抑制。样品气中的干扰物水、氧等通过专用净化剂或冷阱除去。本实验用日本进口除氧剂除氧,试验了不同干燥剂除水的效果。

实验所用标准添加气体的浓度是: $N_2O/N_2: 48.9 \times 10^{-6}$ mol/mol; $NO/N_2: 98.6 \times 10^{-6}$ mol/mol。按照浓度递增的顺序分别添加到样品气中,测得相应的质谱响应值。以上述测定的质谱响应值对添加的标准气体含量作图,用外推法求出样品气中某一痕量组分的含量。图2为标准添加法定量图解。

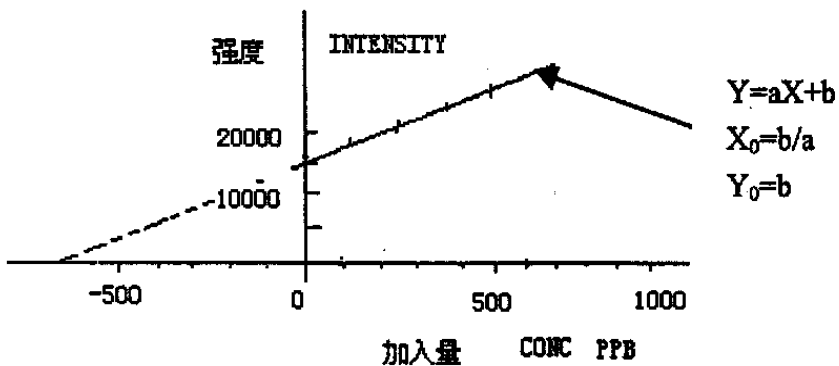


图2 标准添加法定量图解

3 结果与分析

3.1 高纯氮中 N_2O 测定结果

本实验中测定9瓶从北京普莱克斯气体公司购买的高纯氮中的痕量 N_2O 。 N_2O 标准添加气添加的流量分别为 3.4 mL/min、5.6 mL/min、7.8 mL/min、9.8 mL/min 和 11.8 mL/min;标准气体浓度为 48.9×10^{-6} mol/mol,样品气流量均为 10000.0 mL/min。质谱条件是:针电流为 10 μA ;偏移电压为 30 V。表1为测定结果。

表1 N_2O 测定结果

样品编号	标准添加气 (mL/min)	质谱响应值	$X_0 = b/a$	$Y_0 = b$	浓度及不确定度 ($\times 10^{-9}$ mol/mol)
1 #	3.4	19930.0	- 536.498	11818	536.5 \pm 230.9
	5.6	24364.6			

样品编号	标准添加气 (mL/min)	质谱响应值	$X_0 = b/a$	$Y_0 = b$	浓度及不确定度 ($\times 10^{-9}$ mol/mol)
2 #	7.8	28025.9	- 361.235	8675	361.2 \pm 14.5
	9.8	33768.3			
	11.8	38520.4			
	3.4	16970.2			
	5.6	22326.9			
3 #	7.8	27671.1	- 1079.61	26558	1079.6 \pm 305.8
	9.8	32358.1			
	11.8	37287.6			
	3.4	35385.9			
	5.6	40519.2			
4 #	7.8	44866.4	- 169.922	4527	169.9 \pm 44.4
	9.8	51801.6			
	11.8	55728.6			
	3.4	13848.1			
	5.6	19484.2			
5 #	7.8	25433.6	- 187.957	4703	188.0 \pm 140.9
	9.8	31230.6			
	11.8	36082.5			
	3.4	14106.6			
	5.6	18183.5			
6 #	7.8	23859.2	- 155.597	3856	155.6 \pm 66.8
	9.8	29755.4			
	11.8	34758.7			
	3.4	12309.3			
	5.6	18160.7			
7 #	7.8	23093.4	- 204.258	5112	204.3 \pm 173.5
	9.8	28795.3			
	11.8	33132.2			
	3.4	14533.0			
	5.6	18963.8			
8 #	7.8	24028.9	- 138.162	3496	138.2 \pm 67.5
	9.8	29436.7			
	11.8	35761.3			
	3.4	12404.8			
	5.6	17982.8			
9 #	7.8	23101.5	- 263.023	6519	263.0 \pm 44.9
	9.8	28249.6			
	11.8	33988.9			
	3.4	15173.1			
	5.6	20440.9			
	7.8	25998.7			

样品编号	标准添加气 (mL/min)	质谱响应值	$X_0 = b/a$	$Y_0 = b$	浓度及不确定度 ($\times 10^{-9}$ mol/mol)
	9.8	31340.4			
	11.8	35869.1			

3.2 高纯氮中 NO 测定结果

本实验中测定 10 瓶从北京普莱克斯气体公司购买的高纯氮中的痕量 NO 。 NO 标准添加气添加的流量分别是 3.6、5.4、7.8、9.2 和 11.2 mL/min;标准气体浓度为 48.9×10^{-6} mol/mol,样品气流量均为 10000.0 mL/min。质谱条件是:针电流为 $5 \mu A$;偏移电压为 40 V。表 2 为测定结果。

3.3 高纯氮中共存物质之间的干扰问题

高纯氮中共存的烃类化合物或进样系统可能存在的此类化合物会对 N_2O 、 NO 的测定产生正干扰,这一干扰可以解释为此类物质分子在电离过程中会生成 m/z 为 43、29 的离子及 m/z 为 44、30 的碳同位素离子。通常其同位素降低的强度约为母峰的 1/100。由于高纯氮中烃类化合物含量都很低,对 N_2O 、 NO 测定影响可以忽略。但如果分析系统被烃类化合物污染,这一影响就不能忽略,因此须防止这种情况的发生。在选择质谱条件时,由于大的电晕电流有利于 m/z 接近于 43、29 或 44、30 的离子形成,为避免这种情况,宜选择小的放电参数。另外,通入 Kr 或 Ar 等惰性气体也可以减少干扰。

表 2 NO 测定结果

样品编号	标准添加气 (mL/min)	质谱响应值	$X_0 = b/a$	$Y_0 = b$	浓度及不确定度 ($\times 10^{-9}$ mol/mol)
10 #	3.6	25698.2	- 1001.38	16720	1001.2 \pm 153.6
	5.4	28312.2			
	7.3	31935.6			
	9.2	35019.6			
	11.2	37942.2			
11 #	3.6	25456.1	- 980.901	16342	980.9 \pm 256.2
	5.4	28176.3			
	7.3	31031.0			
	9.2	34147.0			
	11.2	38034.1			
12 #	3.6	24883.4	- 770.245	14644	770.2 \pm 120.1
	5.4	28101.2			
	7.3	31719.8			
	9.2	35123.7			
	11.2	39133.8			
13 #	3.6	22192.9	- 529.485	10564	529.5 \pm 182.8
	5.4	25337.8			
	7.3	28722.5			

样品编号	标准添加气 (mL/min)	质谱响应值	$X_0 = b/a$	$Y_0 = b$	浓度及不确定度 ($\times 10^{-9}$ mol/mol)
14 #	9.2	31839.9	- 1318.24	16443	1318.2 \pm 282.3
	11.2	34404.2			
	3.6	23396.5			
	5.4	26466.9			
	7.3	28729.8			
15 #	9.2	31930.3	- 961.337	15045	961.3 \pm 214.3
	11.2	35283.4			
	3.6	23210.2			
	5.4	25126.4			
	7.3	27495.8			
16 #	9.2	30431.7	- 1024.77	13578	1024.8 \pm 190.8
	11.2	32203.5			
	3.6	20650.4			
	5.4	22853.2			
	7.3	25772.6			
17 #	9.2	27826.9	- 682.829	9997	682.8 \pm 250.6
	11.2	30544.8			
	3.6	17965.0			
	5.4	20018.3			
	7.3	23146.1			
18 #	9.2	26476.5	- 399.208	5169	399.2 \pm 50.8
	11.2	28405.6			
	3.6	9750.5			
	5.4	12038.2			
	7.3	14478.2			
19 #	9.2	16665.1	- 531.04	6443	531.0 \pm 239.7
	11.2	19391.8			
	3.6	11104.0			
	5.4	123739.8			
	7.3	14700.2			
	9.2	17123.6			
	11.2	20094.2			

3.4 净化剂的影响

在 API- MS 测定中必须注意净化剂的使用,使用净化剂的主要目的是为了防止高纯空气中的水及其它的干扰物质的影响。净水剂的种类和使用方法不同,其净化效果亦不一样。样品气不通过除水净化器时,样品中的 NO 和 N₂O 响应灵敏度很低。加入不同的标准气体,质谱峰强度变化很小,即测定灵敏度很低,而且噪音很大,不能进行正常的测定。图 3 为样气经过除水的扫描谱图,图 4 为样气未通过除水剂后的扫描谱图。两图中的样气相同,并且加入的标准气体量及添加程序也相同。区别仅为是否通过除水装置。显然,

经过除水后的扫描图不但噪音小,而且谱峰强度随向样品中添加的标准物质质量的增加而线形增加。为了取得最佳测定效果,经过试验,采用 P_2O_5 作为脱水剂效果很好。

3.5 误差分析

用 API-MS 方法分析高纯氮中的 N_2O 及 NO 的误差来源有以下几个方面:

标准气体引入的误差,二级标准气体不确定度为 2%,此误差为 B 类误差;

流量计校正误差,用皂膜流量计来标定质量流量计流量,校正流量的不确定度 $< \pm 1\%$,此误差为 B 类误差;

分析方法的随机不确定度:对 $N_2O \leq \pm 13\%$; $NO \leq \pm 15\%$;

共存的烃类化合物存在对 N_2O 对 NO 测定的影响,经引入惰性气体 Kr 后消除,引入的误差可以忽略;

用 API-MS 方法测定 N_2O 、 NO 的总不确定度为: $U_{N_2O} \leq \pm 15\%$; $U_{NO} \leq \pm 17\%$ 。

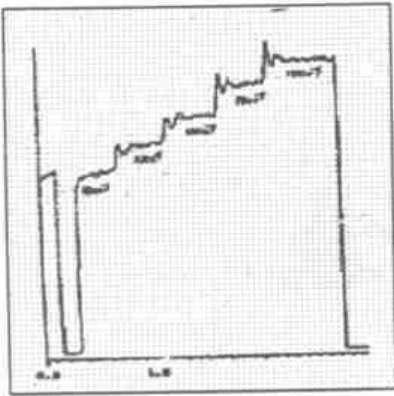


图3 样气通过除水剂后的扫描谱图

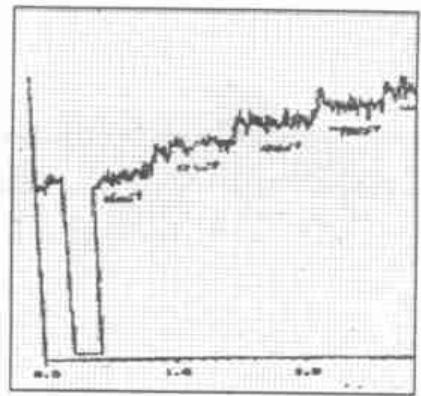


图4 样气未通过除水剂后的扫描谱图

参 考 文 献

- 1 Yasuhiro Mitsu, Hideaki Kambara *et al.* Analytical Chemical, 1983, 55(3): 477
- 2 加藤健次, 小岛益生. 化技研 ニュー ス, 化学工业资料, 1982, 15(3): 235
- 3 Ikeda Takuya, Abe Toyohiko. Development of ppb Level Moisture Method of Semiconductor Cases. Nippon Sanso Gho, 1997, 16:6
- 4 加藤健次, 王林珍, 富田弘, 佐藤训孝. 用大气压离子质谱仪测定高纯氮中痕量氧. 分析化学(日本), 1988, 37(8): 430
- 5 李畅开, 谌永华等. 大气压离子质谱仪及高纯氮中 CO_2 的质谱分析. 质谱学报, 1997, 18(4):

Determination of Trace Impurities N_2O and NO in High Purity Nitrogen Gas by Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer

Zhou Zeyi ,Chen Yonghua ,Liang Jianping ,Teng yue ,Gai Liangjing

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

Received 2001 - 05 - 22

Abstract

This paper expressed the methods of determination of trace impurities in gases by Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer (API-MS). The trace impurities N_2O and NO in high purity nitrogen gas were determined quantitatively by API-MS, and the total uncertainty of the method was 15% and 17%, respectively. The analysis conditions and effects with determination of N_2O and NO by API-MS were studied and discussed.

Key Words : Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer , gas , trace impurities