

固体无机样品的激光等离子体质谱分析^{*}

林逢辰 黄荣彬 刘朝阳 黄丰 郑兰荪^{**}

(固体表面物理化学国家重点实验室
厦门大学化学系 361005)

摘 要

激光等离子体质谱是一种新颖的质谱分析手段,具有灵敏度高、分析速度快、分析范围广、分析结果准确性高等优点。本文介绍了在自制的激光等离子体源飞行时间质谱计上,有关催化剂、铝箔、活性碳、岩石等固体无机样品的质谱分析结果,显示了激光等离子体质谱的优越性与广泛的应用价值。

关键词: 激光等离子体, 飞行时间质谱, 无机样品。

激光质谱已在多种有机化合物研究中得到成功的应用^[1]。对固体无机样品的质量分析传统上以火花源质谱为主。激光等离子体质谱可从看成是火花质谱的发展。后者作用于样品的能量更为集中,而且更易于控制。

通常只有脉冲的激光束才能提供足以使固体无机样品等离子化所需的能量,对此,最适宜的质量分析器当属飞行时间质谱计。飞行时间质谱计的突出优点是:可以记录一个激光脉冲所产生的离子全谱,灵敏度极高;没有质量范围限制,因而不会遗漏样品中任何组分;分析速度快,我们所研制的装置更具有能同时记录正负离子质谱的特殊功能;对样品没有特别要求,分析前也无需作任何前处理,保证了分析过程中不会引入任何杂质。由于激光束可会聚得很小,因而既可实现表面微区质谱分析,又可在一定程度上进行深度分析。尤其适用于分析固体无机样品。

1 实验方法与条件

分析仪器为自行研制,其原理与构造已有另文详细介绍^[2]。实验所用的脉冲激光束是美国 Spectra-Physycs 公司 DCR-11 型 Nd:YAG 激光器的倍频输出,波长 532nm,脉宽 7ns,以 $f=83\text{cm}$ 的长焦距透镜会聚。作用于样品的激光功率密度是影响分析结果主要因素之一,测试时通常选择在 $10^7\sim 10^8\text{W}/\text{cm}^2$ 之间,可以通过调谐在激光器氙灯上施加的电压来实现。为了使该调谐能在微机控制下进行,我们改动了激光器的电路,通过数模转换装置来调谐氙灯电压。实验中通过移动聚焦透镜至样品的距离,也可以改变作用于样品的激光功率密度,并决定样品的分析面积。

样品安置在质谱计的加速电极外,样品表面至加速电极出口约 8cm,激光产生的等离子体完全凭自身的动能扩散至质谱计的加速区。我们自行设计了一种简易、灵巧的样品架,通过移动安置在真空腔玻璃窗外的小磁块,可以灵活地移动样品架,这样不但可以选择样品的分

^{*} 国家自然科学基金与国家教委留学回国人员科研启动费资助项目

^{**} 联系人

析区域,也能一次在样品架上安放多个样品,不打开真空腔就可以更换分析样品。

仪器装置了两台飞行时间质谱计,可以同时记录激光等离子体中正负离子的质谱。正负离子的质谱计具有相同的技术参数:1kV脉冲加速电场,1.15m无场漂移距离,增益为 10^7 的离子探测器,每s为 2×10^7 个离子信号的模数转换速度。经模数转换后的正负离子的质谱数据输入同一台微机,在那里进行处理与输出。质谱计的质量分辨率在150左右。

分析实验均在 10^{-4} Pa的真空下进行。

2 分析示例和结果

2.1 多相催化剂

图1显示了三种金属氧化物多相催化剂的正离子的飞行时间质谱。这三种催化剂均用于同一种工业催化过程,但由不同的研究机构提供。从图1可以清楚地看出三种催化剂组分的异同:显然,这些催化剂所用的主催化剂及部分助催化剂基本相同,而有些助催化剂则不一样。这些助催化剂的含量都很低,但却在很大程度上影响了其催化活性与选择性,也是催化剂改进的方向。由于激光等离子体质谱的灵敏度很高,因而能将这些催化剂的组成元素一一检出。

应当指出,图中各离子谱峰的相对高度与峰面积,并不能完全反映它们的含量,这是由于不同元素的光电离截面相差很大所致,如钾等碱金属元素的电离能很低,因而它们的灵敏度也特别高,在图1中, K^+ 的信号强度也特别突出。这一事实反映了激光等离子体质谱的主要弱点:不能进行定量分析。

2.2 防化用活性碳

图2中的三幅飞行时间质谱都是负离子质谱。所测试的样品都是防化用的活性碳,其中(1)、(2)的活性碳是国外研制的。活性碳的主要成分当然是碳,因而在三幅质谱中均能观察到各种大小的碳原子簇负离子。但是,在图中还出现了一些其他成分的负离子。在国外的两份样品谱图中,都出现了信号强度很突出的 Br^- 谱峰,而在国内样品(3)中却完全观察不到。尽管激光等离子体质谱对卤素元素的负离子比较敏感,但是在自然界分布广泛得多的Cl在图2中的信号强度却低得多,这说明在国外活性碳样品中发现的 Br^- 并不是杂质,而是为了达到某种特殊要求(如改善活性碳的吸附性能)而有意加入的。

两种国外样品的质谱也有明显的差别,其中一个样品的负离子质谱中还出现了多种含氮的离子谱峰,如 CN^- 、 CN_3^- 、 OCN^- 等。与此相比,国产活性碳则显得比较单纯,有关质谱中除了碳原子簇离子外,其他如 $C_6H_5^-$ 、 SH^- 等显然都来自制备活性碳的原料。上述信息难以从正离子质谱中获得,而只有激光等离子体源才能产生灵敏度很高的负离子质谱。

2.3 铝箔

在工业生产铝箔中,有时会出现条状的灰暗条纹,因而不能满足客户要求。图3显示的三幅正离子飞行时间质谱分别相应于(1)铝坯、(2)带有污痕的铝箔、(3)正常的铝箔。通过对这三幅质谱的比较,不难看出这些污痕显然是在压制铝箔的过程中引入的杂质元素,从该图也可确定有关杂质的组成。

2.4 岩样

以激光等离子体质谱法分析岩样,样品在分析前无需配成溶液或作其他处理,这样不仅节省了大量的人力与化学试剂,而且不会引入任何外来物种,确保了分析结果的准确性。岩样中化学组分的分布不可能均匀,但激光等离子体质谱可以选择分析区域,研究各组分在岩样中的分布。图4是某断裂带花岗岩样的激光正负离子质谱,图中除了已检出相当丰富的化学元素以外,还确定了许多以基团离子形式出现的组分元素,由此还可以进一步了解它们的化学环境,这显然是激光等离子体质谱优于其他测试手段的又一特点。

参 考 文 献

- 1 赵善楷. 质谱学报, 1992, 13 (4): 13
- 2 郑兰荪. 分析仪器, 1991, (3): 35

(收稿日期: 1993. 7. 22)

Laser Plasma Mass Spectrometric Analysis of Solid Inorganic Samples

Lin Fengchen, Huang Rongbin, Liu Zhaoyang, Huang Feng, Zheng Lansun

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract

A new mass spectrometric technique, laser plasma mass spectrometry, is described. By analysis of various solid inorganic samples, such as heterogeneous catalysts, activated carbon, aluminum film and rock, the advantages of the technique are demonstrated.

Keywords: Laser plasma, Time-of-flight mass spectrum, Inorganic sample.