

银管进氧的质谱分析*

郭太良 王敏 高怀蓉

(福州大学物理系,福州)

摘要 本文分析了B-A规和银管在除气和工作过程中的放气成份,提出了对银管进行 N_2-O_2 交替高温除气处理.利用这一方法能有效地缩短除气时间,提高除气真空度和进氧纯度.文中详细讨论了影响进氧纯度的因素.

关键词 氧气的纯化;银管;质谱分析

1. 引言

利用高温 Ag 管能把大气侧的氧放进超高真空系统^[1,2].为了获得纯净的氧,可让 Ag 管外侧处于空气中进行长达 8h 以上的高温除气处理^[3].这种方法的缺点是除气时间长,除气真空度低 (10^{-6} — 10^{-7} mmHg),它会降低系统极限真空并延长其到达的时间,缩短 Ag 管有效使用寿命,影响其它器件(如光电阴极或质谱计)的制作或性能.为克服这些缺点,提高进氧纯度,控制进氧量并即时地向真空系统引入或切断氧气,本文提出了 N_2-O_2 交替高温除气法.

2. 本底残气和 B-A 规放气分析

本工作是在 JCW-350 无油超高真空机组上进行的,本底真空度为 5×10^{-10} mmHg.

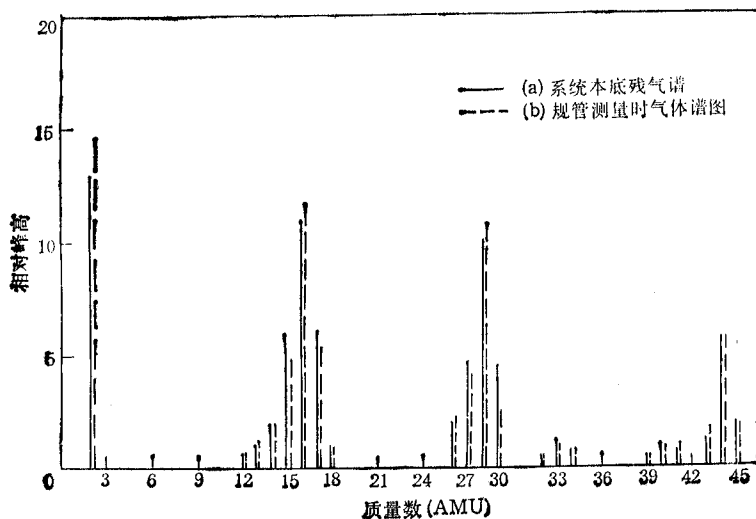


图1 系统本底残余气体

* 1987年11月22日收到,1989年1月18日修改定稿。

实验系统包括银管, B-A 规和四极质谱探头等。

图1(a)是系统本底残气质谱图,主要成份为 H_2 , H_2O , N_2 , CO_2 , CO 和有机物等。其中 H_2 , H_2O 和 N_2 峰较高是由于实验系统上架时机组长时间处于 N_2 中所致。 CO_2 和 CO 部分是系统残气成份,部分是质谱计热丝上 C 与系统残气中 O_2 或 H_2O 等反应的产物。显然,系统的油污染较轻。

B-A 规刚开始使用时,灯丝放出很多气体,成份有 H_2O , H_2 , HD , CO_2 , CO , N_2 , D_2 和有机物等,见图 2(a)。除了 H_2O 外,其它成份很快减少下来。规管除气时,各电极放出大量气体,主要成份为 H_2 , HD , CO_2 , CO , H_2O , H_2S , HS , SO_3^{--} , N_2 , HDO , Ar 和有机物等,如图 2(b)。除气快结束时,只剩下 H_2 , N_2 , CO_2 , CO 和有机物等。然后进行真空度测量,这时气体成份与本底相似,只是 H_2 , CO , N_2 和 CH_4 等谱峰稍高,如图 1(b)。

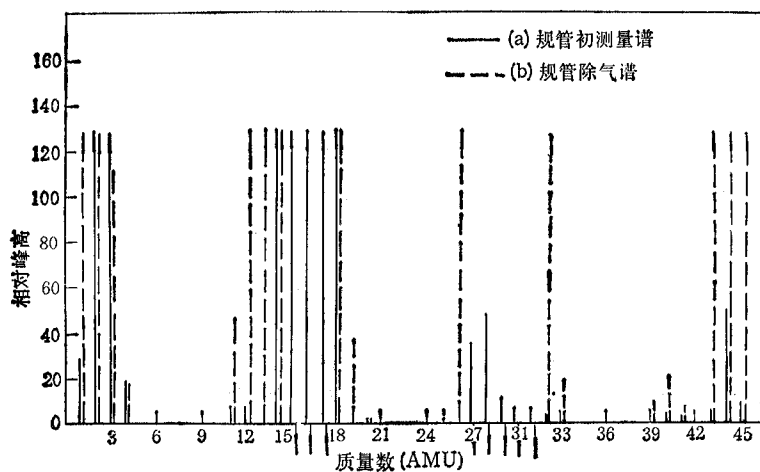


图 2 B-A 规管放气成份
(图上 \uparrow 为正向超程, \downarrow 为超程后反打)

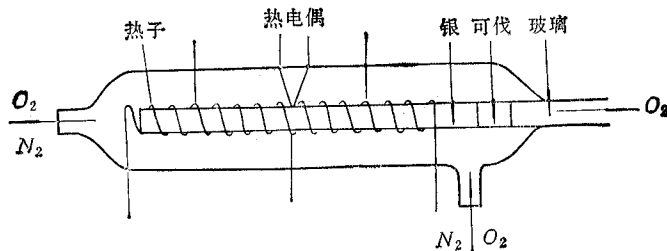


图 3 银管

3. 银管进氧成份分析

所用的 Ag 管具有抽芯热子,如图3。刚开始对 Ag 管通 O_2 加热时,它不向真空系统进氧却释放原先溶解其内或吸附于内壁的 H_2 , H_2O , CO_2 , CO , N_2 和有机物等杂质,如图 4(a)。随着温度上升, H_2O 等成份很快减少下来, H_2 保持不变, CO_2 等却迅速增加。

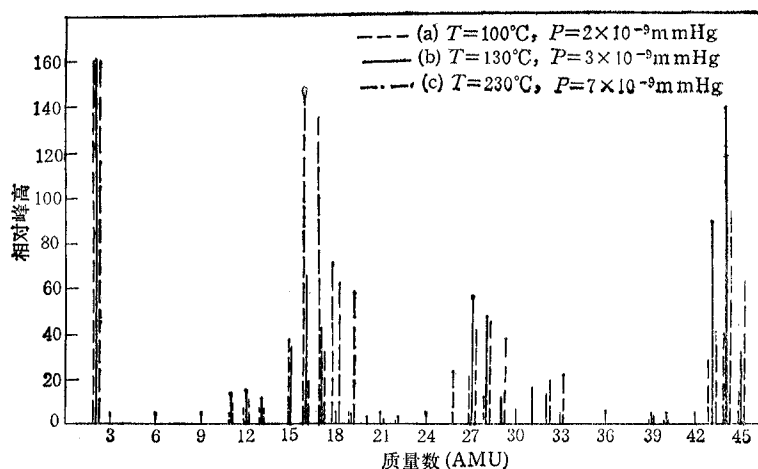


图4 加热初始阶段放气分析

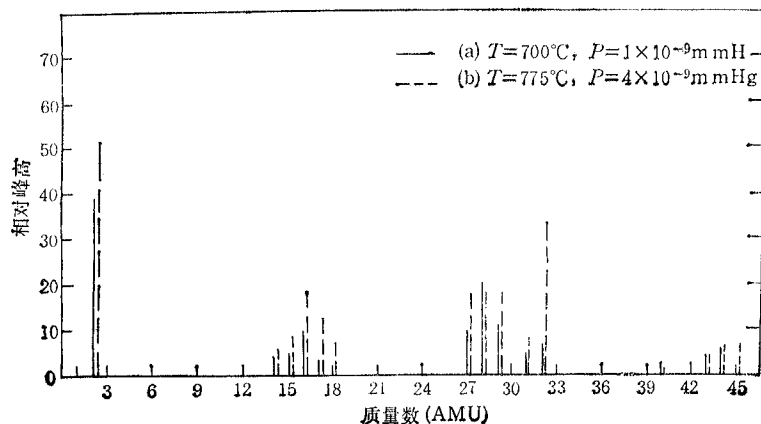
见图 4(b)。当氧峰逐渐升高时,各杂质峰都下降,如图 4(c)。

与传统方法不同,我们把 Ag 管升温至 700°C , 并在外套通 N_2 赶 O_2 , 这时除气真空度可维持在 $1 \times 10^{-9}\text{mmHg}$ 。约 20min 后停止通 N_2 改为通 O_2 除气,约 3min, 真空度降至 $6 \times 10^{-9}\text{mmHg}$ 。这时换回 N_2 , 真空度升回 $1 \times 10^{-9}\text{mmHg}$ 。如此 N_2 - O_2 交替高温除气约 2h 后,银管就可向真空系统放进较纯的氧气。

图 5(a) 是通 N_2 除气质谱图,主要成份为 H_2 , H_2O , N_2 , CO_2 , CO , O_2 和有机物等,氧峰是很低的。除气之后让 Ag 管进氧,这时杂质量与除气时相当,进氧纯度不高,如图 6(a)。接着降温在 600°C 进氧,这时纯度明显提高,如图 6(b)。

然后升温到 775°C 进行除气,这时氧峰升高,杂质量和杂质成份也明显增加,见图 5(b)。Ag 管经 N_2 - O_2 交替高温除气约 0.5h 再降温至 675°C 进氧,这时纯度大为提高,如图 6(c)。

在图 6(c) 中,主要谱峰为 2, 16, 18, 28, 32, 44 等,其余谱峰大都为它们的各次伴峰或

图5 通 N_2 除气质谱分析

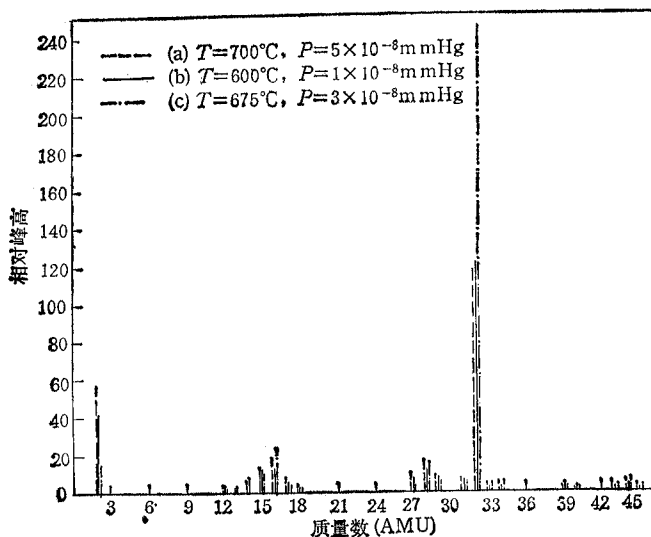


图 6 温度对进氧纯度的影响

峰较小。由主伴峰定量关系和环境气氛的分析得知：谱峰 2 为 H_2 ，16 为 O（高为 32 峰高的 5%）， CH_4 ， NH_3 ， CO_2 ，CO 等，18 为 H_2O ， CH_4 等，28 为 O_2 （3%）， N_2 ，CO， CH_4 ， C_2H_4 ， C_3H_6 ， CO_2 等，32 主要为 O_2 ，44 主要为 CO_2 。扣去氧的伴峰成份外，设 16 余部为 CH_4 ，代表有机物总含量，18 为 H_2O ，28 为 N_2 。作为估计可设峰高比为含量比，则进氧时各成份含量比： O_2 为 100%， H_2 为 5.4%，有机物为 4.64%， N_2 为 4.27%， CO_2 为 2.53%， H_2O 为 0.48%。扣去本底成份外，则银管放气的含量比： O_2 为 100%， N_2 为 0.12%， H_2 为 0.099%，有机物为 0.083%， H_2O 为 0.071%， CO_2 为 0.041%，杂质总释放量为 0.414%。

与文献[3]相比， H_2 和 N_2 含量偏高（一般地，它们是无害成份）， CO_2 ， H_2O 和有机物含量较少，硫化物等杂质在高温除气之后便消失了。因此我们所得银管进氧纯度是比较高的。

4. 讨论

影响 Ag 管进氧纯度的因素较多，主要有除气和进氧温度，除气时间和除气真空度。

同普通电极一样，对 Ag 管进行高温瞬时除气比低温长时间除气更有效。除气温度越高，除气就越快越彻底。这是由于杂质的扩散和脱附速率是温度的指数函数^[4]。在低于除气温度 50—100°C 下，进氧温度越高，进氧纯度也越高。因为除气过程中杂质已相对被加速放出，在进氧温度范围内杂质释放量已很少且随温度变化缓慢，而进氧量是温度的指数函数。

在一定温度下，除气时间越长，Ag 管内杂质含量就越低。初始杂质净释放量很大，然后逐渐减少，最后体内杂质含量与系统残气达到某种平衡状态。因而，要彻底去除 Ag 管内杂质，可提高除气真空度而不是无限延长除气时间。

通 O_2 除气时大量 O 的定向运动能把杂质冲洗出去，通 N_2 除气时 Ag 管只把原先

溶解在体内的杂质和氧以及正在溶解的杂质释放出来。两者结合起来就有利于缩短除气时间,提高除气真空度和进氧纯度。

若在 Ag 管外套通以纯净 O₂ 而不是空气或普通 O₂, 可减少因高温渗透现象 Ag 管向真空系统放进的杂质,故可进一步提高进氧纯度。此外, Ag 管加热面积与杂质释放量成正比。利用具有抽芯热子的 Ag 管,并调节大气侧氧的分压强和流量,可以在不改变进氧温度的情况下很方便地调节和精确控制进氧量。

总之,Ag 管在 775°C 下进行 N₂-O₂ 交替除气约 2h, 在 675°C 下其进氧纯度很高,所放杂质大部分是 N₂ 和 H₂, 杂质总释放量约为进氧量的 0.414%, 实验所得氧分压强变化范围为 2×10^{-9} — 8×10^{-7} mmHg。

参 考 文 献

- [1] N. R. Wetten, J. R. Young, *Rev. Sci Instr.*, 30(1959), 472—473.
- [2] F. M. G. Johnson, P. Larose, *J. Am. Chem. Soc.*, 49(1927), 312—326.
- [3] L. C. Beavis, *Rev. Sci. Instr.*, 43(1972), 122—127.
- [4] 高本辉, 崔素言, 真空物理, 科学出版社, 1983, pp. 560—576.

MASS SPECTRAL ANALYSIS OF OXYGEN PERMEATING THROUGH Ag TUBE

Guo Tailiang Wang Min Gao Huairong

(Physics Department of Fuzhou University, Fuzhou)

Abstract The composition of released gasses of B-A gauge and Ag tube during degassing and operation are analyzed. The degassing processing of Ag tube at high temperature is suggested by using N₂-O₂ alternately. In this way, the degassing time of Ag tube is shortened effectively, the degassing vacuum is raised notably and highly pure oxygen permeating through Ag tube is obtained. The effects on the purity of oxygen are discussed in detail.

Key words Purification of oxygen; Ag tube; Mass spectral analysis