

SHP8400PMS-L 在线质谱仪应用于二氧化碳和甲烷的定量分析

二氧化碳和甲烷是在催化研究中的常见气体，需要对其进行在线的定量分析。在线质谱是催化过程气体研究的常用技术，但多用于变化趋势分析，很少用于准确定量测试。在本实验中，配制了四种不同浓度的 CO_2 、 CH_4 标准气体，采用 SHP8400PMS-L 在线质谱仪，测定离子流，对其定量线性及可靠性进行考察。



SHP8400PMS-L 在线质谱仪

1 实验仪器与方法

1.1 仪器

在线质谱仪（SHP8400PMS-L，上海舜宇恒平科学仪器有限公司）；
气体稳压装置（GPY-02，上海舜宇恒平科学仪器有限公司）。

1.2 标气

选用四种不同浓度的 CO_2 和 CH_4 标气（上海神开气体技术有限公司），具体

浓度如下：

- (1) 0.1%CH₄/0.5%CO₂/20%O₂/N₂;
- (2) 0.5%CH₄/1.0%CO₂/20%O₂/N₂;
- (3) 1.0%CH₄/2.5%CO₂/20%O₂/N₂;
- (4) 2.0%CH₄/5.0%CO₂/20%O₂/N₂。

1.3 质谱条件

(1)检测器为法拉第筒;

(2)EI 源参数:

碰撞能量: 70 eV;

灯丝电流: 1.00 mA;

1.4 定量离子的选择

甲烷定量离子的选择: 由氧气和甲烷的质谱图可知(见图一和图二), 氧气的基峰为 m/z 32, m/z 16 为相对丰度较高的碎片, 而甲烷的基峰为 m/z 16, 若选用 m/z 16 作为定量离子, 则氧气产生的碎片 m/z 16 会对其产生干扰, 所以相对丰度最高的 m/z 15 作为甲烷定量离子。

二氧化碳定量离子的选择: 由二氧化碳的质谱图(见图三)可知, 二氧化碳的基峰为 m/z 44, 无其他干扰, 因此选为定量离子。

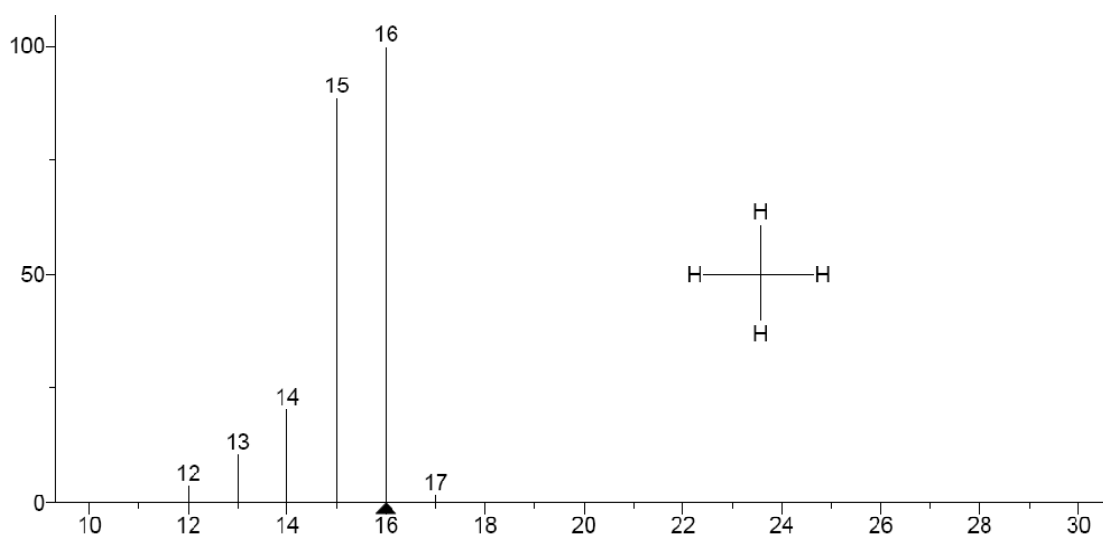


图1 甲烷的质谱图。其中, m/z 16 的信号强度为 99.9, m/z 15 的为 88.7。

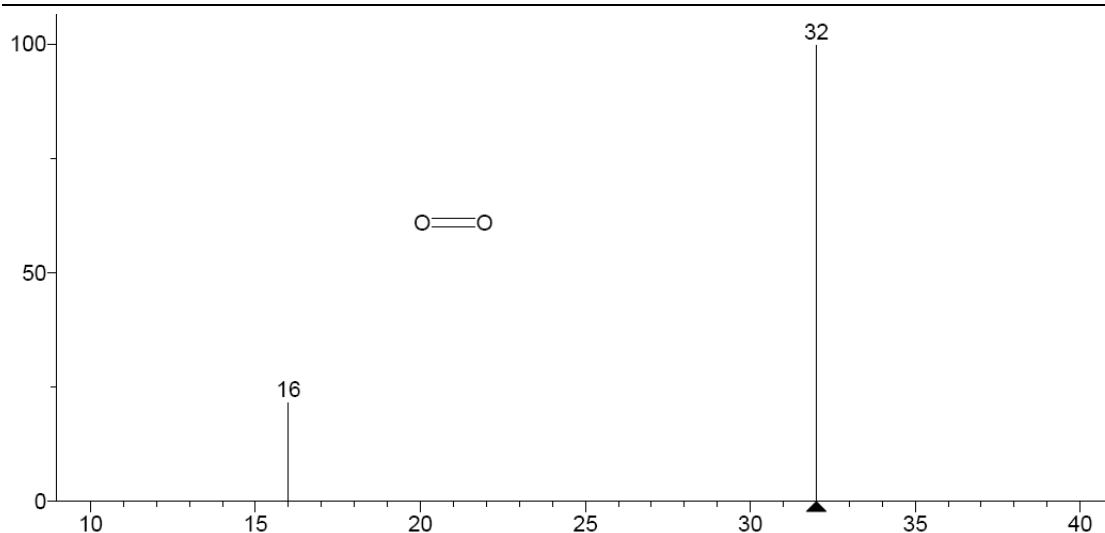


图2 氧气的质谱图。其中， m/z 32 的信号强度为 99.9， m/z 16 的为 21.8。

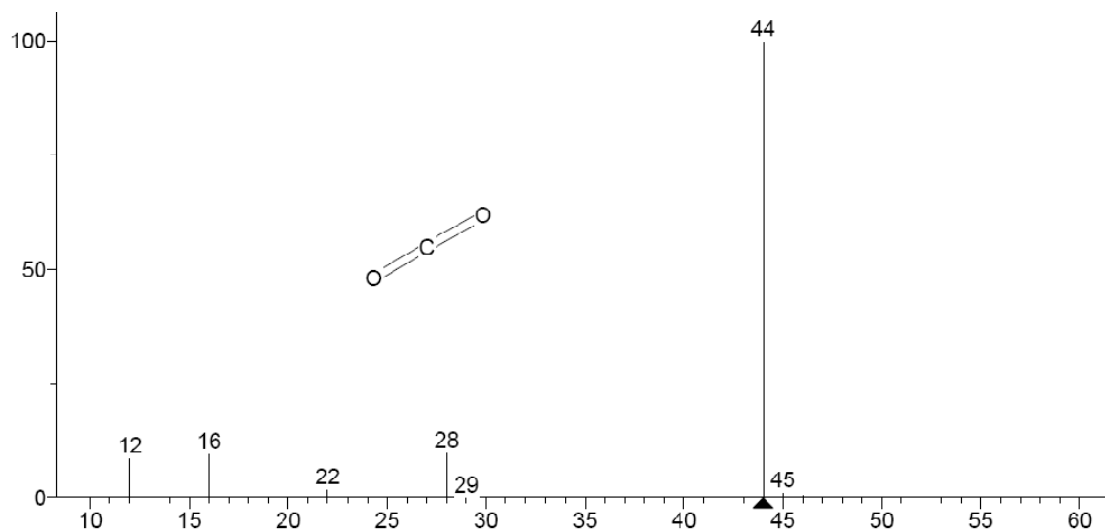


图3 二氧化碳的质谱图。其中， m/z 44 的信号强度为 99.9。

2 实验步骤及结果

2.1 峰型的调谐和方法的建立

利用 2%CH₄/20%O₂/5%CO₂/N₂ 对 m/z 15、 m/z 28、 m/z 32 和 m/z 44 的峰型进行调谐，使用高纯 He 进行背景的校正，建立测试方法。

2.2 不同浓度标气的测定

依次测试 4 种标气，每次测试 25 min，定量采用离子流的平均值，结果如下：

以标准气体的浓度为横坐标，以过程质谱仪测到的离子流强度为纵坐标做标准曲线。甲烷的标准曲线为 $Y=1.169X+0.004$ ， $R=0.9996$ ；二氧化碳的标准曲线为 $Y=1.973X+0.031$ ， $R=1$ 。（如图 4 所示）

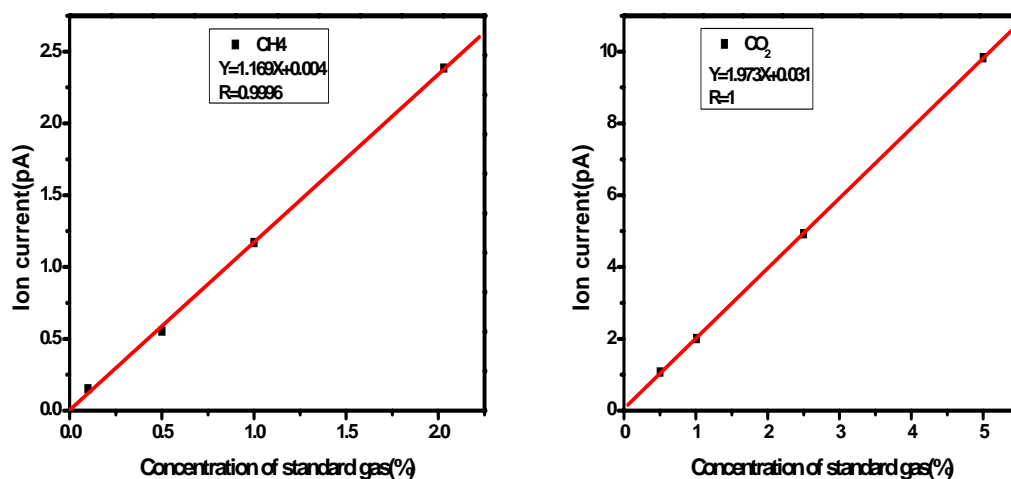


图 4 浓度-离子流标准曲线图（左图为甲烷，右图为二氧化碳）

具体数据见表 3。

表 3 甲烷和二氧化碳离子流定量数据

标气	CH ₄ 浓度 (%)	CH ₄ 离子流	CO ₂ 浓度 (%)	CO ₂ 离子流
1	0.100	0.151	0.504	1.057
2	0.501	0.553	1.01	1.982
3	1.00	1.171	2.50	4.973
4	2.03	2.385	5.00	9.896

在测试过程中，离子流数据稳定，四种浓度的 CO₂ 相对标准偏差在 0.19~0.35% 之间，四种浓度相对标准偏差在 0.43~2.05% 之间（见图 5）

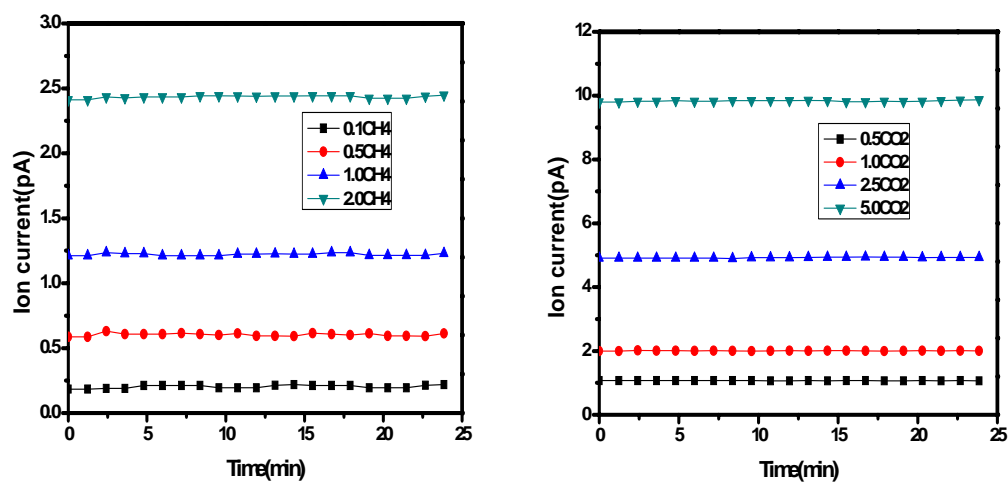


图 5 离子流图（左图为甲烷，右图为二氧化碳）

3 结论

使用 SHP8400PMS-L 在线质谱仪测定四种不同浓度的甲烷和二氧化碳标气，离子流与浓度有良好的线性关系，可准确测定 0.1~2%浓度范围内甲烷、0.5~5%浓度范围内二氧化碳，且数据稳定可靠。

SHP8400PMS-L 在线质谱仪可与化学吸附仪、热分析仪、催化反应装置等连接，对反应过程气体组分进行实时、连续的定性定量检测。