

气相色谱 质谱法测定高压汞灯真空度

吕瑞芬^{1,2}, 李喜来¹, 肖宏展¹

(1. 北京微量化学研究所, 北京 100091; 2. 国际关系学院研究生部, 北京 100091)

摘要: 高压汞灯石英管内惰性气体的填充是保证灯性能的关键因素。本研究采用气相色谱-质谱法测定高压汞灯真空度, 测得氩气的相对质量校正因子和氩气/氮气的峰面积比(A_{Ar}/A_{N_2}), 然后根据气体状态方程, 计算出灯内氩气压力, 并比较 5 种不同性能的高压汞灯灯管中氩气填充量的差异。结果表明, 不同类型的高压汞灯其氩气压力明显不同, 而同一类型的高压汞灯内氩气压力值国产的比国外的高, 并从惰性气体(氩气)填充量的角度表征了高压汞灯的性能。

关键词: 高压汞灯; 真空度; 气相色谱-质谱(GC/MS)

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2011)02-0117-04

Determination of Vacuum in High Pressure Mercury Lamps by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LU Ruifen^{1,2}, LI Xilai¹, XIAO Hongzhan¹

(1. Beijing Institute of Microchemistry, Beijing 100091, China;

2. Applied Chemistry Department, University of International Relations, Beijing 100091, China)

Abstract: The pressure of inert gas in quartz tubes is critical to the performance of high pressure mercury lamps. The vacuum in high pressure mercury lamps were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). From the relative mass calibration factor of argon f_m , and the ratios of peak area of argon to nitrogen (A_{Ar}/A_{N_2}) were measured by GC/MS. We induced a equation which was described the relation between pressure of P_{Ar} and (A_{Ar}/A_{N_2}) or the mass ratios of argon to nitrogen (m_{Ar}/m_{N_2}). Using this equation with other relative data, P_{Ar} in the air and high pressure mercury lamps were measured. The result shows that difference in the pressure of argon among those high pressure mercury lamps with different performance and type of high pressure mercury lamps, which are different.

Key words: high pressure mercury lamp; vacuum; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS)

紫外(UV)固化是一种绿色技术,其材料中不含或只含少量溶剂,因此污染较少。紫外固化的能耗只有热固化的 1/5,目前广泛应用于涂料、油墨、粘合剂、印刷版材、电子工业等领域。紫外固化技术由紫外固化材料和紫外固化设备组成。高压汞灯是紫外固化的关键设备,它为材料的固化提供能源,对体系的固化过程和固化后材料的性能有很大影响,是目前紫外固化最常用的固化光源^[1]。

紫外固化技术要求高强度,稳定,长寿命等性能优异的高压汞灯。然而,目前国产高压汞灯的性能和寿命与国外进口的相比还有一定差距。影响高压汞灯性能和寿命的因素很多,例如,石英管、电极、填充物、惰性气体的种类和压力等,其中惰性气体的种类和压力对紫外灯的强度、稳定性和寿命有显著的影响^[2]。一般高压汞灯中的气体为氙气,因此了解国外厂家高性能高压汞灯中氙气的压力,对国内厂家提高产品质量具有重要意义。在生产线上通过真空计测量高压汞灯氙气压力,充气完成后,用高温熔融将石英管密封。但目前未见高压汞灯密闭后,石英管中氙气压力测定方法的报道。生产或研究单位只能凭经验,根据高压电弧的长度估算出高压汞灯氙气的压力。

气相色谱-质谱(GC/MS)联用技术将气相色谱的快速、高效分离和质谱的高效定性优势结合起来,是挥发性物质定性定量分析最常用的方法。GC/MS法用于气体成分和含量的测定已是比较成熟的手段,但未见用于测定高压汞灯中气体的压力。本研究采用GC/MS法测定高压汞灯中氙气压力,并比较不同性能、不同类型高压汞灯管中氙气填充量的差异。

1 试验部分

1.1 仪器与装置

QP2010 气相色谱-质谱联用仪:日本 Shimadzu 公司产品,配有四极杆质量分析器、电轰击离子源(EI)及 GC/MS solution Version 2.40 数据处理系统。

气相气密型微量进样针(10 μL):澳大利亚 SGE 公司产品。

1.2 材料与试剂

高压汞灯(国产 A 灯、进口 A 灯;国产 B 灯、

进口 B 灯。A 灯和 B 灯的区别是灯管中填充的发光物质不同,因此光谱范围不同)和无极灯。

空气:取自试验环境。

1.3 试验条件

1.3.1 环境条件 环境温度 24 $^{\circ}\text{C}$,湿度 64%。

1.3.2 色谱条件 色谱柱:J&W DB-5MS 石英毛细柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);升温程序:50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min;载气(He)流速 1.0 mL/min;压力 53.6 kPa;进样量 10 μL ;分流比 100:1。

1.3.3 质谱条件 电子轰击(EI)离子源,电子能量 70 eV,传输线温度 250 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度 220 $^{\circ}\text{C}$,溶剂延迟 1.0 min,Scan 采集模式,扫描间隔 0.2 s,质量扫描范围 m/z 17~140。

1.4 实验方法

用氧-乙炔焰将高压汞灯石英管烧薄,然后用锥子将烧薄部分扎破,立即用透明胶布将破口密封。用气密型微量进样针扎破透明胶布,取出管中适量的混合气体进行 GC/MS 测定,再立即用透明胶布密封。

2 结果与讨论

2.1 氮气和氙气的峰面积

用气密型微量进样针抽取 10 μL 空气,在 1.3 条件下进行 GC/MS 测量。根据空气中的主要气体成分及实验所测量的总离子流色谱图,确定氮气、氧气和氙气的保留时间和定性离子(m/z 28、32、40),并分别提取质量离子流色谱图,示于图 1。在相同的实验条件下,依次对 1.2 所述的高压汞灯灯管中气体进行 GC/MS 分析,数据处理方法参照空气样品;定义自动积分参数,积分结果列于表 1。

2.2 高压汞灯中氙气压力关系式的推导

空气的主要成分是氮气和氧气,还有极少量的氦、氩、氖、氪、氙等稀有气体,水蒸汽,二氧化碳和尘埃等。已知干燥空气在海平面的主要成分及含量列于表 2。因为空气中氮气、氧气和氙气的相对比例较稳定,我们以空气中氮气为内标,计算氙气的相对质量校正因子 f_m' ,并根据理想气体状态方程,导出氙气和氮气的质量比($m_{\text{Ar}}/m_{\text{N}_2}$)或峰面积比($A_{\text{Ar}}/A_{\text{N}_2}$)与高压汞灯灯管内氙气压力的关系式。

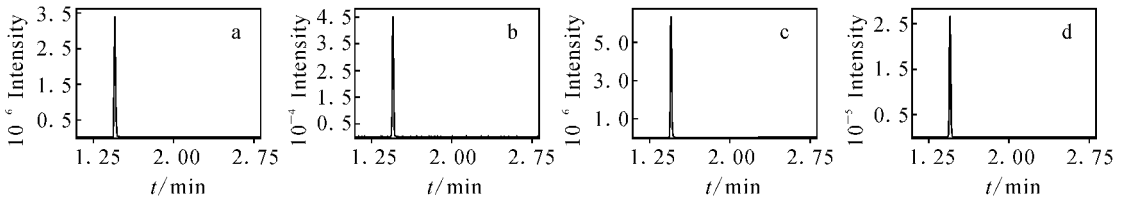


图 1 空气总离子流色谱图(a)和提取离子流色谱图(b,c,d)

Fig. 1 Total ion chromatogram of air sample (a) and extracted ion chromatogram of m/z 40 (b), m/z 32 (c), m/z 28 (d)

表 1 空气和高压汞灯中氮气、氩气的峰面积, 峰面积比和质量比

Table 1 Peak area, peak area ratio and mass ratio of N_2 , Ar in air and high pressure mercury lamp

样品名称	氮气峰面积	氩气峰面积	峰面积比 A_{Ar}/A_{N_2}	质量比 m_{Ar}/m_{N_2}
空气	2 429 542	39 707	0.016 34	0.017 1
国产灯 A	2 223 115	197 859	0.089 00	0.092 9
进口灯 A	2 4391 56	135 738	0.055 65	0.058 0
国产灯 B	2 578 757	140 127	0.054 24	0.056 6
进口灯 B	2 320 600	79 635	0.034 32	0.035 8
无极灯	1 823 054	916 547	0.502 8	0.524

表 2 干燥空气在海平面的主要成分及含量

Table 2 Main component and content of dry air at sea level

气体	化学式	体积比/%	质量比/%
氮气	N_2	78.084	75.518
氧气	O_2	20.942	23.135
氩气	Ar	0.934	1.288

2.2.1 氩气校正因子 f_m' 以空气中的氮气为内标, 氩气的相对质量校正因子 f_m' 可表示为:

$$f_m' = (A_{Ar}/A_{N_2}) \cdot (m_{Ar}/m_{N_2}) \quad (1)$$

将表 1 中的空气中氩气和氮气的峰面积比 A_{Ar}/A_{N_2} , 以及表 2 中干燥空气在海平面上所含氩气和氮气的质量比 m_{Ar}/m_{N_2} 代入式(1), 计算出 $f_m' = 1.044$ 。

式(1)又可转化为:

$$m_{Ar}/m_{N_2} = f_m' (A_{Ar}/A_{N_2}) \quad (2)$$

将 5 种被测样品中氩气和氮气的峰面积比 A_{Ar}/A_{N_2} 依次代入式(2), 所得氩气和氮气的质量比 m_{Ar}/m_{N_2} 。

2.2.2 高压汞灯中氩气压力关系式推导 根据道尔顿定律, 混合气体的总压等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下所产生压力的总和^[3]。在 1.3 条件下, 空气中的气体满足以下关系式:

$$P = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{Ar} + P_{H_2O} \quad (3)$$

其中, P 为室温下的大气压强; P_{N_2} 、 P_{O_2} 、 P_{Ar} 分别为空气中氮气、氧气、氩气所占的分压; P_{H_2O} 为水蒸汽分压(式(3)中忽略了其他少量气体的分压)。

根据理想气体状态方程, 下列关系式成立:

$$P_{Ar} V = (m_{Ar}/M_{Ar}) RT \quad (4)$$

$$P_{N_2} V = (m_{N_2}/M_{N_2}) RT \quad (5)$$

$$P_{O_2} V = (m_{O_2}/M_{O_2}) RT \quad (6)$$

其中, V 为气体总体积; R 为摩尔气体常数; T 为气体温度; m_{N_2} 、 m_{O_2} 、 m_{Ar} 分别为空气中所含氮气、氧气、氩气的质量; M_{N_2} 、 M_{O_2} 、 M_{Ar} 分别为氮气、氧气、氩气的摩尔质量。

由式(5)和式(6)得:

$$P_{O_2} = (m_{O_2}/m_{N_2}) (M_{N_2}/M_{O_2}) P_{N_2} \quad (7)$$

已知 $M_{N_2}/M_{O_2} = 28/32 = 0.875$, 根据表 2 中数据, $m_{O_2}/m_{N_2} = 23.135/75.518 = 0.306$, 代入式(7), 得大气压下空气中氧气和氮气的分压关系式:

$$P_{O_2} = 0.268P_{N_2} \quad (8)$$

同理, 由式(4)和式(5)得:

$$P_{N_2}/P_{Ar} = (10/7)(m_{N_2}/m_{Ar})$$

已知在 24 °C 时, 水的饱和蒸汽压 $p^* = 2.980 \times 10^3 \text{ Pa}$ ^[4], 当环境湿度为 64% 时, 水蒸汽分压 $P_{H_2O} = RH \cdot p^* = 1.92 \times 10^3 \text{ Pa}$ (相当于 14 mmHg); 并且在标准状态下, 大气压强为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (相当于 760 mmHg)。将式(8)和式(9)代入式(3), 并结合已知数据, 可推导出空气中氙气分压关系式:

$$P_{Ar} = 746 / \left(1 + \frac{1.811m_{N_2}}{m_{Ar}} \right)$$

$$\text{或 } P_{Ar} = 746 / \left(1 + \frac{1.811A_{N_2}}{f' m_{Ar}} \right) \quad (10)$$

其中, P_{Ar} 的计量单位为 mmHg (1 mmHg = 133.322 Pa, 为工厂生产参考方便, 在此采用 mmHg)。

高压汞灯的灯管一旦被打开, 压力差的存在使得外界环境中的空气迅速进入灯管内并达到分配平衡, 灯管内氮气和氧气的分压比不变。因此, 式(10)对高压汞灯灯管内的气体依然成立, 但此时氙气的分压为灯管内原有氙气和空气中氙气压力之和。

2.3 高压汞灯中氙气压力的测定结果

将表 1 中 m_{Ar}/m_{N_2} 数据代入式(10), 计算出灯管中氙气的压力。假设原来灯管中氙气的压力相对于大气压可以忽略不计, 则空气中的氙气进入灯管后的压力变化不大, 仍然约为 7 mmHg。扣除空气中氙气的分压, 所得几种高压汞灯灯管中氙气的压力 P_{Ar} , 示于图 2。

结果表明, 不同类型的高压汞灯, 氙气压力值差异较大; 而对于同一类型的高压汞灯, 国产灯的氙气压力比进口灯高 1 倍左右。

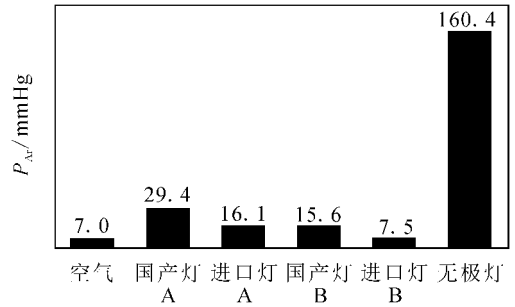


图 2 空气及高压汞灯灯管中的氙气压力

Fig. 2 Partial pressure of P_{Ar} in air and ultraviolet source tubes

3 结论

本研究采用气相色谱-质谱法测定高压汞灯中氙气压力(即真空度), 切实可行, 具有简单、快速等优点。在氙气压力较小的情况下, 可快速地测定成品高压汞灯中的真空度, 解决了科研生产中的测量问题。同时发现, 同一类型的高压汞灯, 国产的氙气压力值比进口的高, 这也可能是导致性能差异的原因之一。

参考文献:

- [1] 王德海, 江 棣. 紫外光固化材料理论与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: F 10.
- [2] J R 柯顿, A M 马斯登. 光源与照明 [M]. 陈大华, 刘九昌, 徐庆辉, 译. 上海: 复旦大学出版社, 2000.
- [3] 王正烈, 周亚平. 物理化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 12-13.
- [4] 谭天恩, 奚 梅, 周明华. 化工原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 268-269.