

文章编号: 0253-9950(2009)03-0148-04

氢-氘体系的氘丰度质谱分析技术

石磊¹, 李金英^{1, 2}, 慕俊娟¹, 纪存喜³, 胡石林¹, 纪存兴¹, 李中平⁴

1. 中国原子能科学研究院 反应堆工程研究设计所, 北京 102413; 2. 中国核工业集团公司, 北京 100822;
3. 胜利石油管理局井下作业公司, 山东 东营 257077; 4. 中国科学院 兰州地质研究所 地球化学测试部, 兰州 730000

摘要: 介绍了用低分辨 MAT253 质谱计准确测量氢-氘体系中氘丰度的分析技术。通过建立实验室次级标准样品配气系统, 并考虑氢同位素的灵敏度差异, 测得了几何校正因子(k)。对不同氘丰度的气体样品比对分析, 2 个独立检测的结果吻合较好。

关键词: 氘丰度; 质谱分析; 配气系统

中图分类号: O649 **文献标志码:** A

Measurement of Deuterium Abundance in Hydrogen-Deuterium System by Mass Spectrometry

SHI Lei¹, LI Jin-ying^{1, 2}, MU Jun-juan¹, JI Cun-xi³,
HU Shi-lin¹, JI Cun-xing¹, LI Zhong-ping⁴

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(53), Beijing 102413, China;
2. China National Nuclear Corporation, Beijing 100822, China;
3. Administrator Department of Shengli Petro, Dongying 257077, China;
4. Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

Abstract: An analyzing method is introduced for accurate measurement of deuterium abundance in the hydrogen-deuterium system by low resolution MAT253 mass spectrometer. The calibration coefficient is determined based on building up an equipment for laboratory-scale preparation of secondary standard gases and considering the sensitivity difference between hydrogen isotopes. The results show that measure value is believable in the relative error range of 0.5% for gas samples of different deuterium abundance.

Key words: deuterium abundance; mass spectrum analysis; preparation device

在利用低分辨 MAT253 质谱计对氢-氘体系中氘丰度进行测量时, 存在质量重叠峰、进样系统质量分馏效应以及离子光学系统质量歧视效应的问题。文献[1-3]采用单原子离子离解系数, 较好地解决了质量重叠峰问题。对于进样系统质量分馏效应, 当进样压力处于粘滞流工作区, 一般引入

质量平方根进行校正^[1]; 当进样压力处于非稳定粘滞流工作区, 除了引入质量平方根, 还必须引入与分子泵相关的几何校正因子 k ^[4]。为了准确测定 k , 必须有标准的氢-氘混合气。目前, 要获得不同丰度的氢氘标准气体比较困难, 只能建立实验室配气系统配制次级标准样品。称量法是普遍

收稿日期: 2008-01-14; 修订日期: 2009-01-12

作者简介: 石磊(1978—), 男, 河南南阳人, 博士研究生, 助理研究员, 核科学与工程专业

采用的较准确的配气方法,但对称量的仪器精度要求非常高,测量成本较为昂贵。文献[2-3, 5]建立的活性碳低温吸附收集配气法需要在液氮温区操作,系统较为复杂。另外,多数文献并未考虑离子光学系统质量歧视效应引起的氢同位素灵敏度差异的问题。本工作拟采用简单易操作的压强法配气系统,并在考虑氢同位素灵敏度差异的基础上,测定几何校正因子 k ,并测定氢-氦体系中的氦丰度。

1 原理

1.1 单原子离子的离解系数

在低分辨质谱计上, H_2^+ 和 D^+ 的离子流强度 (I) 在质量数 2 上叠加。为了比较准确地计算 D^+ 的离子流强度,引入单原子离子离解系数 (α), 定义如式(1):

$$\frac{I(\text{H}^+)}{I(\text{H}_2^+)} = 2\alpha_{11}, \quad \frac{I(\text{D}^+)}{I(\text{D}_2^+)} = 2\alpha_{22},$$
$$\frac{I(\text{H}^+)}{I(\text{HD}^+)} = \alpha_{12}, \quad \frac{I(\text{D}^+)}{I(\text{HD}^+)} = \alpha_{21}.$$

(1)

不对称分子 HD 的 α 值由式(2)计算。

$$\alpha_{12} = \alpha_{21} = \sqrt{\alpha_{11} \alpha_{22}}.$$

(2)

因此,

$$I(\text{H}_2^+) = I_2 - 2\alpha_{22} \times I(\text{D}_2^+) - \alpha_{21} \times I(\text{HD}^+).$$

(3)

其中, $I(\text{H}^+)$, $I(\text{D}^+)$, $I(\text{H}_2^+)$, $I(\text{HD}^+)$, $I(\text{D}_2^+)$ 分别为 H, D, H_2 , HD, D_2 的离子流强度; I_2 为质量数为 2 的离子流强度。

1.2 进样系统质量分馏效应的校正

由于分子泵对不同质量的气体有不同的抽速,从而产生分子泵压缩效应,导致分析室内样品的丰度与进样瓶内样品的丰度并不一致,因此必须引入校正系数。MAT253 质谱计进样系统为非稳定粘滞流进样,除了引入质量平方根,还必须引入几何校正因子 k 。氦丰度的计算如式(4)。

$$\varphi(\text{D}) = \frac{\frac{e^{\sqrt{4}} I(\text{D}_2^+)}{\sqrt{4}} + 0.5 \frac{e^{\sqrt{3}} I(\text{HD}^+)}{\sqrt{3}}}{\frac{e^{\sqrt{4}} I(\text{D}_2^+)}{\sqrt{4}} + \frac{e^{\sqrt{3}} I(\text{HD}^+)}{\sqrt{3}} + \frac{e^{\sqrt{2}} I(\text{H}_2^+)}{\sqrt{2}}}.$$

(4)

其中, $\varphi(\text{D})$ 为氦丰度。

1.3 离子光学系统的质量歧视效应

据文献[6]报道,质谱的离子光学系统中存在质量歧视效应。这主要是因为相同的聚焦条件

下,氢同位素各组分的离子束流有不同程度的发散,导致各组分在离子源出口狭缝处有不同的灵敏度损失,原理示于图 1。在接收器狭峰准直性校准的情况下,氢同位素的灵敏度可以用各自的高纯气体测定。在考虑氢同位素各组分灵敏度差异的基础上,可得到新的氦丰度计算公式如下:

$$\varphi(\text{D}) = \frac{\frac{e^{\sqrt{4}} I(\text{D}_2^+)}{\sqrt{4} F(\text{D}_2)} + 0.5 \frac{e^{\sqrt{3}} I(\text{HD}^+)}{\sqrt{3} F(\text{HD})}}{\frac{e^{\sqrt{4}} I(\text{D}_2^+)}{\sqrt{4} F(\text{D}_2)} + \frac{e^{\sqrt{3}} I(\text{HD}^+)}{\sqrt{3} F(\text{HD})} + \frac{e^{\sqrt{2}} I(\text{H}_2^+)}{\sqrt{2} F(\text{H}_2)}}.$$

(5)

其中, F 为氢同位素相对灵敏度。

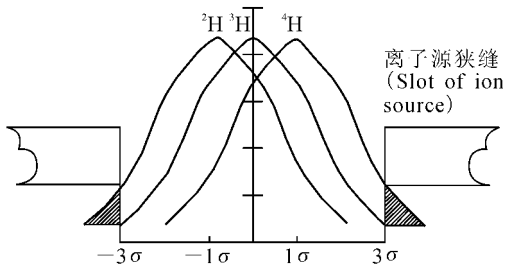


图1 离子光学系统的质量歧视效应

Fig.1 Mass discrimination effect ion optics by MS

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

高纯氢气、氮气、氧气,纯度 99.999%,由北京氮普北分气体工业有限公司提供;氦气,丰度 99.9%,由中国船舶 718 所提供;氧气体积分数分别为 89.7%, 75.6%, 67.5%, 58.8% 的氧-氮混合气体,由国家标准物质中心提供。

压力计 1, 量程 0~200 kPa (绝压), 精度 0.05, 上海望源测控仪表厂;压力计 2, 量程 0~250 kPa (表压), 精度 0.05, 上海光华仪表厂;GC4000A 型气相色谱仪, 北京三维科技公司;低分辨 MAT253 质谱计, 加速电压 10 kV, 发射电流 1.5 mA, 美国 Thermo Finnigan 公司。

2.2 实验步骤

(1) 分别将高纯氢和纯氦通入质谱计, 测量单原子离子离解系数 α_{11} , α_{22} , 并按公式(2)计算 α_{12} 。

(2) 分别将高纯氢气和氦气通入质谱计, 改变进样压力, 测量氢气和氦气的绝对灵敏度, 并按相对灵敏度定义计算氦气的相对灵敏度, HD 相

对灵敏度取氢气和氘气相对灵敏度的平均值。

(3) 利用高纯氢和纯氘为基样, 重复 6 次配制同一氘丰度的氢-氘混合气体, 通入质谱计测量, 直接以各分子离子的离子流强度比值作为分子浓度的比值计算氘丰度。

(4) 用国家标准物质中心提供的 $\varphi(\text{O}_2) = 58.8\%, 67.5\%, 75.6\%, 89.7\%$ 的氧-氮混合气体对气相色谱进行标定, 然后以高纯氧气和高纯氮气为基样, 利用配气系统配制 $\varphi(\text{O}_2) = 60.98\%, 69.46\%, 78.19\%, 89.76\%$ 的氧-氮混合气体, 分别通入气相色谱仪进行测量, 以标定值作为配气值的标准值。将配气值和标准值进行线性拟合, 对配气系统的系统误差进行线性校正。

(5) 利用高纯氢和纯氘为基样, 配制一系列不同氘丰度的实验室次级标准混合气体, 分别通入质谱计测量, 计算 k 值。

3 结果和讨论

3.1 单原子离子离解系数的测量

将高纯氘气通入质谱计, 测量不同进样压力下单原子离解系数 α_{22} 的变化情况, 结果列于表 1。由表 1 看出, α_{22} 在一定的压力范围内出现小幅波动, 取 $\alpha_{22} = (0.527 \pm 0.008)\%$ 。同样方法在同样条件下测得 $\alpha_{11} = (0.705 \pm 0.007)\%$ 。根据公式(2), $\alpha_{12} = (0.645 \pm 0.007)\%$ 。

表 1 不同进样压力下的 α_{22}
Table 1 α_{22} in varieties of pressures

p/Pa	$\alpha_{22}/\%$	p/Pa	$\alpha_{22}/\%$
1 620	0.535	3 430	0.525
2 310	0.530	4 060	0.520
2 890	0.525		

3.2 氢气、氘气灵敏度的测量

质谱仪内分别通入高纯氢气和氘气, 改变进样压力, 得到氢气和氘气的灵敏度曲线, 示于图 2。取氢气的相对灵敏度 $F(\text{H}_2) = 1$, 则 $F(\text{D}_2) = 0.975$ 。 $F(\text{HD})$ 取二者的平均值 0.988。

3.3 实验室次级标准样品的配制

采用压强法配制实验室次级标准样品。在相同的体积、温度条件下, 压强比即为气体的浓度比。配气系统示意图示于图 3。低浓度组分的压力由绝对压力计读出, 混合气体总的压力由相对压力计读出。

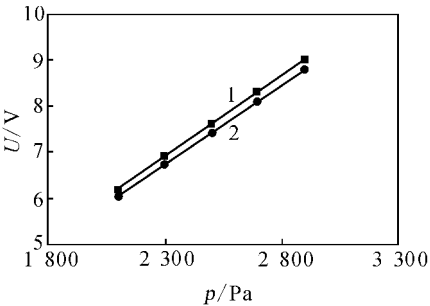


图 2 H_2 和 D_2 的灵敏度曲线
Fig. 2 Response curves of H_2 and D_2
1— H_2 , 2— D_2

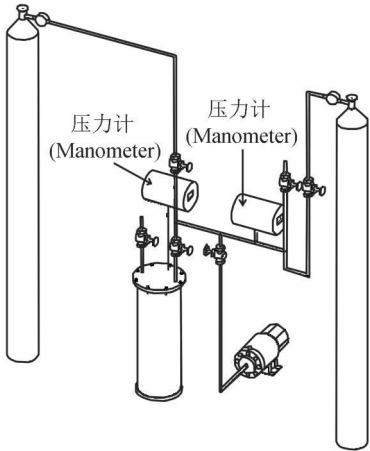


图 3 压强法配气系统示意图
Fig. 3 Sketch map of
hydrogen isotopes gas preparation

3.4 配气系统系统误差的校正

为了得到配制气体的真实浓度, 必须对配气系统的系统误差进行校正。利用配气系统配制 $\varphi(\text{O}_2) = 60.98\%, 69.46\%, 78.19\%, 89.76\%$ 的氧-氮混合气体, 通入气相色谱仪进行测量。气相色谱由国家标准物质中心提供的 $\varphi(\text{O}_2) = 58.8\%, 67.5\%, 75.6\%, 89.7\%$ 的氧-氮混合气体进行标定, 将配气值 ($\varphi_1(\text{O}_2)$) 和标定值 ($\varphi_2(\text{O}_2)$) 进行线性拟合, 结果示于图 4, 得到直线方程如下:

$$y = -0.184\ 3 + 1.006\ 8x, \quad r = 0.999\ 98. \quad (6)$$

3.5 k 值的测定

配制一系列氘丰度的氢-氘混合气体, 利用式(6)对氘体积分数的配气值 ($\varphi_1(\text{D}_2)$) 进行标定, 得到氘体积分数的标定值 ($\varphi_2(\text{D}_2)$), 结果列入表 2。把标定值作为标准值 ($\varphi_{\text{standard}}(\text{D})$), 利用式(5)

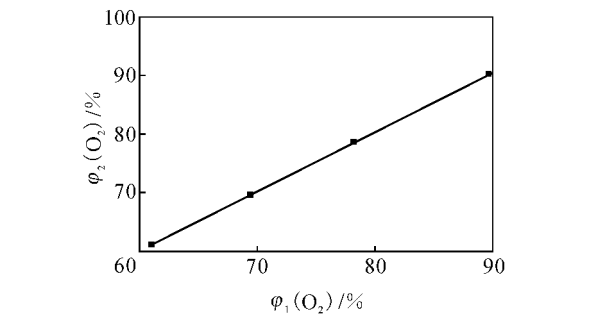


图 4 配气值和标定值的拟合曲线

Fig. 4 Demarcating relation of gas preparation

进行计算,得到 $k=0.055\pm0.002$ ($n=9$)。

将上述混合气体通入质谱计测量,用公式(5)计算得校正后的氦丰度测量值($\varphi_{\text{det}}(\text{D})$)。 $\varphi_{\text{det}}(\text{D})$ 与标准值 $\varphi_{\text{stand}}(\text{D})$ 的比较结果列于表 3。由表 3 可知, $\varphi_{\text{det}}(\text{D})$ 与 $\varphi_{\text{stand}}(\text{D})$ 吻合很好。

表 2 氢-氦混合气配气值的标定

Table 2 Demarcating of gas preparation				
No.	$\varphi_1(\text{D}_2)/\%$	$u_c(\varphi_1(\text{D}_2))/\%$	$\varphi_2(\text{D}_2)/\%$	$u_c(\varphi_2(\text{D}_2))/\%$
1	9.44	0.15	9.01	0.03
2	12.76	0.11	12.35	0.07
3	22.82	0.10	22.48	0.08
4	33.93	0.08	33.67	0.10
5	43.22	0.05	43.02	0.13
6	62.89	0.07	63.13	0.11
7	70.21	0.09	70.50	0.09
8	77.75	0.10	78.09	0.08
9	89.47	0.14	89.89	0.04

注(Note):合成不确定度(u_c)的计算均采用线性最小二乘法校准的合成不确定度,具体计算方法详见文献[7-8],下同(The guide of expression of combined standard uncertainty in measurement of the paper is loaded pages with references [7-8] with the method of least squares. The same hereinafter)

3.6 方法应用

采用 MAT253 质谱计分别测量天然氢和纯氦中的氦丰度。天然氢中 $\varphi(\text{D})=141.8\times10^{-6}$, $s_r=0.52\%$ ($n=6$),与中国科学院地球与地质物理研究所的标定值 141.2×10^{-6} 吻合较好。纯氦中的 $\varphi(\text{D})=99.70\%$, $s_r=0.52\%$ ($n=6$),与中国船舶 718 所的提供值 99.9% 吻合较好。从应用结果看出,由中等丰度范围次级样品校正测得的 k 值同样适用于低丰度和高丰度的氢-氦体系。

表 3 氦丰度测量值和标准值的比较

Table 3 Comparing demarcating of gas preparation

No.	$\varphi_{\text{stand}}(\text{D})/\%$	$u_c(\varphi_{\text{stand}}(\text{D}))/\%$	$\varphi_{\text{det}}(\text{D})/\%$	$u_c(\varphi_{\text{det}}(\text{D}))/\%$
1	9.01	0.03	8.98	0.01
2	12.35	0.07	12.38	0.05
3	22.48	0.08	22.40	0.07
4	33.67	0.10	33.61	0.08
5	43.02	0.13	43.04	0.11
6	63.13	0.11	63.26	0.12
7	70.50	0.09	70.41	0.07
8	78.09	0.08	78.20	0.05
9	89.89	0.04	89.99	0.03

4 结 论

- (1) 建立了简单易操作的压强法次级标准样品配气系统,并对配气系统的系统误差进行了校正;
- (2) 不同氦丰度样品的测量结果的相对标准偏差优于 0.6%,比对分析结果表明,2 个独立检测的结果吻合较好;
- (3) 由中等丰度范围次级样品校正得到的 k 值同样适用于低丰度和高丰度的氢-氦体系。

参考文献:

[1] 石磊,李金英,胡石林,等.氢同位素气体质谱分析进展[J].质谱学报,2008, 29(Suppl): 52-53.

[2] Mcinteer B B. Analysis of H-D-T Mixtures by Mass Spectrometry, LA-2086 [R]. Los Alamos, NM (USA): Los Alamos National Laboratory, 1954.

[3] 张海路,喻祯静,李庆松,等.氢氦化锂氦丰度质谱分析技术研究[J].质谱学报,2001, 22(1): 25-31.

[4] 张海路,郭文胜,李洁.氢同位素分馏效应校正技术研究[J].原子能科学技术,2004, 38(2): 175-178.

[5] 郭文胜,喻祯静,李洁,等.³He 质谱测定技术研究[J].原子能科学技术,2003, 37(6): 499-502.

[6] Chastagner P. Mass Spectrometer for Accurate Hydrogen Isotopic Analyses, DP-1492[R]. USA: Savannah River Labatory, 1978.

[7] 李金英,姚继军.分析测量不确定度的评定表达与实践[J].岩矿测试,2001, 20(2): 153-156.

[8] 姚继军,张红晶,李金英.同位素标准物质质量值不确定度的表达[J].质谱学报,1999, 20(1): 11-19.