

## 氢同位素气体质谱分析进展

石磊<sup>1</sup>, 李金英<sup>1,2</sup>, 胡石林<sup>1</sup>, 纪存兴<sup>1</sup>, 张平柱<sup>1</sup>, 任英<sup>1</sup>,  
阮皓<sup>1</sup>, 吴全锋<sup>1</sup>, 李中平<sup>3</sup>, 李启龙<sup>4</sup>, 王雄<sup>5</sup>, 凡金龙<sup>6</sup>

(1. 中国原子能科学研究院, 北京 102413; 2. 中国核工业集团公司, 北京 100822;

3. 中国科学院兰州地质研究所地球化学测试部, 甘肃 兰州 730000; 4. 秦山第三核电有限公司, 浙江 海盐 314300;

5. 北京中检维康技术有限公司, 北京 100044; 6. 西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

### Analysis of Hydrogen Isotopes With MS

SHI Lei<sup>1</sup>, LI Jin-ying<sup>1,2</sup>, HU Shi-lin<sup>1</sup>, JI Cun-xing<sup>1</sup>, ZHANG Ping-zhu<sup>1</sup>, REN Ying<sup>1</sup>,  
RUAN Hao<sup>1</sup>, WU Quan-feng<sup>1</sup>, LI Zhong-ping<sup>3</sup>, LI Qi-long<sup>4</sup>, WANG Xiong<sup>5</sup>, FAN Jin-long<sup>6</sup>

(1. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China; 2. China National Nuclear Corporation,  
Beijing 100822, China; 3. Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

4. Third Qinshan Nuclear Power Co., LTD, Haiyan 314300, China; 5. Clover Technology Group Inc.,  
Beijing 100044, China; 6. Northwest Nuclear Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

**Abstract:** Analysis of hydrogen isotopes with MS (mass spectrometry) was reviewed, inclusive of history and actuality, principle and attaching. Some questions of the method of analysis of hydrogen isotopes with MS were pointed out as well.

**Key words:** analysis of hydrogen isotopes; MS

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-52-02

氢的同位素有 3 种, 即氢 (又称氕,  $^1\text{H}$  或  $\text{H}$ )、氘 ( $^2\text{H}$  或  $\text{D}$ )、氚 ( $^3\text{H}$  或  $\text{T}$ )。氚是氢的放射性同位素, 放出纯  $\beta$  射线, 衰变成  $^3\text{He}$ 。氘、氚 ( $^3\text{H}$  或  $\text{T}$ ) 是核武器与核燃料循环的重要材料。氢同位素分析技术的改进和发展对氢同位素交换动力学的研究, 氢同位素的分离研究, 轻核聚变材料的生产和使用, 储氢材料的研究乃至同位素化学学科发展均有十分重要的意义。

实验室氢气同位素分析方法主要分为放射性测量方法和非放射性测量方法, 其中放射性测量法主要用于含氚样品的测定。非放射性测定氢同位素方法主要为气相色谱法 (GC), 质谱法 (MS) 和气相色谱-质谱联用法 (GCMS) 等。GC 分析氢同位素由于色谱柱在液氮温度下工作, 测量结果对色谱柱工作温度极为敏感, 温度的微小波动将引起测量结果的较大变化; GC/MS 分析氢同位素也继承了 GC 分析氢同位素的缺点。MS 分析氢同位素具有灵敏、准确、测量浓度范围宽和对氢同位素 6 种组分的灵敏度相同的优点, 所以经常用于氢同位素的分析。以下将对 MS 分析氢同位素的进展做简要的概述。

质谱法分析氢同位素气体就是利用质谱计实现质荷比分离, 用于测定氢、氘、氚的气体混合物中各组分的相对浓度测定或同位素丰度测定的方法。20 世纪 50 年代 (1954 年), 美国 New Mexico

的 California 大学 Los Alamos 科学实验室 Mc Inteer 等<sup>[1]</sup>尝试用低分辨率质谱仪结合氢同位素交换常数的方法来分析氢同位素, 并准确求出相关平衡常数, 在一般中等三元浓度范围内, 平均准确度优于成分的 0.4%。到 20 世纪 70 年代, 美国 Ohio 州的 Mould 实验室 Foster 等<sup>[2]</sup>、South Carolina 州 Savannah River 实验室 Chastagner<sup>[3]</sup>、Youg<sup>[4]</sup>、St. Petersburg 化学实验室 Mehrhoff 等<sup>[5]</sup>分别建立起更完善的低分辨率质谱定量分析氢同位素丰度的方法, 在不考虑  $^3\text{He}$  的情况下, 对于大于 5% 的氢同位素组分, 有优于 2% 的测量精度。随着质谱技术的发展, Savannah River 实验室 P. Chastagner 等又在 1982 年建立起来高分辨率质谱定量分析氢同位素丰度的方法<sup>[6]</sup>, 之后发展了多元气体体系检测技术, 仪器可直接实现  $\text{D}^+$  与  $\text{H}_2^+$ 、 $\text{HD}^+$  与  $^3\text{He}^+$ 、 $\text{D}_2^+$  与  $\text{HT}^+$  的双线分离, 氘、氚、氦的测量精度好于 0.5%。

国内氢同位素的早期例行分析中, 广泛应用的是低分辨率质谱仪<sup>[7-8]</sup>, 高分辨的质谱仪目前还要从国外引进, 而且大多应用于地质分析, 北京铀矿地质研究所刘琦和中国原子能科学研究院邓中国等人合作<sup>[9]</sup>, 采用改进的 ZhT-1301 型质谱计分析高丰度氚同位素, 对于 99% 以上高峰氚同位素, 测量准确度达 0.4%。中国工程物理研究院罗学建等<sup>[10]</sup>采用了高分辨率质谱仪对含氚气体混合物进行分析, 误差好于 0.5%。

氢同位素质谱计离子源多采用电子轰击尼尔型 (Einzel) 离子源结构<sup>[11]</sup>。该种离子源具有线性好、灵敏度高、结构简单等优点。从质谱计热带上发射的电子被加速进入电离室 (通常约 70 V), 在电离室中与高速电子碰撞而形成离子, 聚焦成束, 飞向分离器。离子源电透镜系统把粒子束聚焦在其出口狭缝上, 其中准直磁场使得离子提取正的电子密度足够高, 从而有更多的离子产生。但是准直磁场使离子源成为一个微型分析器, 从而引起质量歧视效应。对于氢同位素来说, 由于其质量小, 相互质量差又非常大 (最大可达 3 倍的质量差), 所以引起的质量歧视效应就特别大。现代的氢同位素质谱计为了克服上述的质量歧视效应, 在离子源的出口缝与磁分析器入口的  $\alpha$  限制缝之间设了一套尼尔 (Einzel) 电透镜系统。该系统的聚焦电压随不同氢同位素类型变化而变化, 从而大大减低了因质量歧视效应而引起的氢同位素灵敏度差别, 提高了灵敏度的线性。

氢同位素属于双原子分子, H、D、T 相互结合形成  $\text{H}_2$ 、 $\text{D}_2$ 、 $\text{T}_2$ 、 $\text{HD}$ 、 $\text{HT}$ 、 $\text{DT}$  等 6 种不同类型的分子, 此外还不可避免地包括氦的衰变体  $^3\text{He}$ , 这些混合气体进入离子源后, 除了产生  $\text{H}_2^+$ 、 $\text{D}_2^+$ 、 $\text{T}_2^+$ 、 $\text{HD}^+$ 、 $\text{HT}^+$ 、 $\text{DT}^+$  等双原子离子外, 还会产生  $\text{H}^+$ 、 $\text{D}^+$ 、 $\text{T}^+$  等单原子离子及少量的三原子离子  $\text{H}_3^+$ 、 $\text{D}_3^+$ 、 $\text{T}_3^+$ 、 $\text{H}_2\text{D}^+$ 、 $\text{H}_2\text{T}^+$ 、 $\text{HD}_2^+$ 、 $\text{D}_2\text{T}^+$ 、 $\text{HT}_2^+$ 、 $\text{DT}_2^+$  等。根据双线的质量差, 凡是能直接把  $\text{H}_2^+$  和  $\text{D}^+$  的质量双线分开的质谱计, 其质量分辨本领应大于 1 300, 这种质谱计称之为高分辨率质谱计, 若质谱计的分辨本领小于 500, 这种质谱计就成为低分辨率质谱计。

低分辨率质谱计分析氢同位素, 由于方法本身要求氢同位素交换处于平衡状态以及多处假设的条件太苛刻, 应用范围有限, 分析的误差多而复杂, 误差较大。高分辨质谱计分析氢同位素样品时, 克服低分辨质谱的缺点, 对样品中氢同位素平衡状态没有任何要求, 误差源较简单, 误差小, 不采用辅助方法, 样品分析较快、准确。相关分析计算方法详见相关的文献。

氢同位素分析中同位素分馏效应的影响<sup>[12]</sup>, 在高、低分辨率质谱计上均未得到彻底的解决, 一般要采用标准气体校正分析结果。由于对不同丰度样品进行误差修正时需要相应丰度的气体标准, 因此, 获取系列丰度的氢同位素标准气体以及在标准气体保存过程中保持标准气体的标称值不被破坏是分析样品过程中需考虑的问题。这是氢同位素分析中存在的一个大问题, 由于国内没有相关标准物质可供参考校准, 各家分析机构均自制参考标准物质, 造成各有各的标准, 差异很大, 所以各家的分析结果均值得商榷, 因此氢同位素标准物质的研究有很大的意义。

对于离子流大于 1.0 mV 时, R58 值基本围绕  $3.94 \times 10^{-3}$  这一中心, 在  $3.75 \times 10^{-3} \sim 4.15 \times 10^{-3}$  范围内波动, 离子流特别稳定时, 波动范围更小。对于离子流在 0.5~1.0 mV 范围内, 尽管离子流很稳定, R58 值的波动超出了  $3.85 \times 10^{-3} \sim 4.05 \times 10^{-3}$  范围, 有的甚至超出  $3.75 \times 10^{-3} \sim 4.15 \times 10^{-3}$  范围, 但波动中心基本还在  $3.94 \times 10^{-3}$  附近。对于离子流小于 0.5 mV 时, 几乎看不出明显的波动中心, 或者说波动中心严重偏离了  $3.94 \times 10^{-3}$ 。对于离子流大于 1.0 mV 的同位素, 严格控制蒸发和电离带电流, 保持离子流稳定, 得到较小波动的 R58, 即离子流大于 1.0 mV 时, 能进行准确的同位素比值测定。对于要求不太高, 严格控制每一步骤, 适当增加离子流和本底的积分时间, 增加数据的采集次数, 1.0~0.5 mV 的离子流下也能得到较为准确的 R58, 对于小于 0.5 mV 的离子流基本不能准确测定。

### 3 结论

铀同位素分析时, 尽可能在大于 3.0 mV 的离子流下采集数据。若不能满足该条件, 严格控制蒸发和电离带电流, 维持大于 1.0 mV 离子流, 并严格控制离子流的波动范围, 能得到准确的 R58; 对于要求不高, 严格控制蒸发和电离带电流, 严格控制离子流的波动范围, 并适当增加积分时间、测量次数, 在 1.0~0.5 mV 的离子流范围也能得到可靠的 R58。对于离子流强度不能达到 0.5 mV, 即便严格控制离子流并使其稳定, 也不能得到准确的同位素比。

致谢: 窦秀英、崔德仁和于胜弟等同志对本实验给予了很大帮助, 在此表示感谢。

#### 参考文献:

- [1] 赵墨田, 曹永明. 无机质谱概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 黄达峰, 罗修泉. 同位素质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

\*\*\*\*\*

(上接第 53 页)

#### 参考文献:

- [1] MCLNTEER B B. LA 2086. 1958.
- [2] FOSTER K W. MLM-1099.
- [3] CHASTAGNER P. Mass spectrometer for accurate hydrogen isotopic analyses[R]. DP-1492.
- [4] YOUNG W A. Mass spectrometric analysis of materials[R]. NAA-SR-MEMO12149.
- [5] MEHRHOFF T K. Application of Jones' equilibria to low resolution mass spectrometer analysis of hydrogen isotopes mixtures[R]. GEPP-187.
- [6] CHASTAGNER P. Advanced mass spectrometers for hydrogen-isotope analyses[R]. DP-MS-81-115.
- [7] 刘琦. H-D-T 三元氢同位素分析计算公式[R]. 1982.
- [8] 刘琦. 氢同位素质谱分析用的进样系统和离子接收装置[R].
- [9] 刘琦, 邓中国. 高丰度氘同位素的质谱分析[J]. 质谱学杂志, 1985, 6(3): 15-21.
- [10] 罗学建, 蒋国强. 氢同位素质谱分析方法[R].
- [11] 关安民, 王遂福, 孙义林, 等. 尼尔逊离子源重离子束流的发射度[J]. 核技术, 1986: 38-41.
- [12] 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(Suppl): 175-178.