

氢同位素分馏效应校正技术研究

张海路, 郭文胜, 李洁

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 同位素分馏效应是影响氢同位素准确分析的主要因素。文章对系统校正法、压缩比校正系数法以及实验室标准气体配制技术等进行了论述, 给出了两种校正技术的分析结果。结果表明, 引入分子泵压缩比校正系数, 可很好解决分馏效应对氢同位素准确测定的影响。

关键词: 氢同位素; 分馏效应; 压缩比; 校正

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2004)S0-0175-04

Study on Calibration Technology of Hydrogen Isotope Fractionation Effect

ZHANG Hai-lu, GUO Wen-sheng, LI Jie

(China Academy of Engineering and Physics, P. O. Box 919-71, Mianyang 621900, China)

Abstract: The isotope fractionation effect is primary factor affecting accuracy of hydrogen isotope analysis. The paper concerns in calibration methods of system, compression ratio coefficient and the preparation technology of lab-standard gas in the hydrogen isotope analysis. Analyzing results of these methods show that isotope fractionation effect affecting hydrogen isotope analysis can be resolved very well by introduction of molecule pump compression ratio calibration coefficient.

Key words: hydrogen isotope; fractionation effect; compression ratio; calibration

在氢同位素质谱分析中,影响同位素丰度准确测定的因素主要有同位素分馏效应和质量重叠峰干扰。在低分辨质谱计上分析氢同位素,质量重叠峰干扰是不可忽视的问题,而在高分辨质谱计上已得到很好的解决。在低分辨质谱计上采用单原子离子校正法可较好地解决质量重叠峰的干扰问题^[1,2]。但对于同位素分馏效应的影响,在这两种质谱计上均未得到解决,一般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。质谱计通常由透平分子泵对真空系统抽高真空,而分子泵具有压缩比效应,对不同气体产生不同的抽速。将分子泵压缩比效应引入到氢同位素丰度的计算公式中,可较好地解决分馏效应对氢同位素丰度准确测定的影响。

收稿日期:2004-04-15;修回日期:2004-06-10

作者简介:张海路(1965—),男,上海人,高级工程师,分析化学专业

1 校正方法

1.1 系统校正法

采用质谱计分析氢同位素。同位素分馏效应是造成系统误差的主要原因,对系统误差进行校正可修正同位素分馏效应对氢同位素丰度测定产生的误差。

系统校正法是质谱分析氢同位素丰度常用的校正方法,通过对标准样品的分析,采用标准样品的标称值进行系统误差的修正。设标准样品中氢同位素丰度的标称值为 $C_{标}$, 仪器测量值为 $C_{标测}$, k 为测量仪器的系统误差校正值, 则:

$$k = C_{标} / C_{标测} \quad (1)$$

对于待测样品, 设测量值为 $C_{样测}$, 经校正得到待测样品中氢同位素丰度的校正值 $C_{校}$ 为:

$$C_{校} = k C_{样测} \quad (2)$$

系统校正法校正待测样品的丰度值时, 需用到同位素标准气体, 对于不同丰度的氢同位素气体样品, 需使用相应丰度值的标准同位素气体。而氢同位素系列标准气体的获取以及在储存过程中保持标称值不变是分析样品时需考虑的问题。

1.2 分子泵压缩比校正系数法

图 1 为气体质谱计进样系统示意图。设储样器中含有相对分子质量分别为 M_a 、 M_b 的两种气体 a、b, 它们在储样器中的压强分别为 p_{ra} 和 p_{rb} , 在电离室中的分压强分别为 p_{ia} 和 p_{ib} , 质谱测定的离子流强度分别为 I_a 和 I_b , 则在稳定粘滞流进样时, 存在如下关系^[3]:

$$\frac{p_{ra} \sqrt{M_a}}{p_{rb} \sqrt{M_b}} = \frac{p_{ia}}{p_{ib}} = \frac{I_a}{I_b} \quad (3)$$

在储样器中, 氢氘气体的氘丰度为:

$$C(D) = \frac{p_r(D_2) + 0.5 p_r(HD)}{p_r(D_2) + p_r(HD) + p_r(H_2)} \quad (4)$$

由式(3)、(4)可推出计算氢同位素氘丰度的一般公式, 即:

$$C(D) = \frac{\frac{I(D_2^+)}{\sqrt{4}} + \frac{0.5 I(HD^+)}{\sqrt{3}}}{\frac{I(D_2^+)}{\sqrt{4}} + \frac{I(HD^+)}{\sqrt{3}} + \frac{I(H_2^+)}{\sqrt{2}}} \quad (5)$$

式中: $C(D)$ 为氘丰度; $I(D_2^+)$ 为质谱测定的 D_2

离子流强度; $I(HD^+)$ 为质谱测定的 HD 离子流强度; $I(H_2^+)$ 为质谱测定的 H_2 离子流强度。

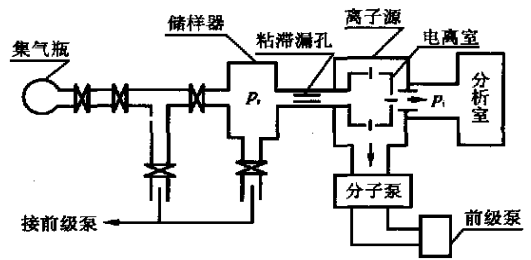


图 1 进气过程示意图

Fig. 1 Scheme of gas sample introduction

在质谱计中, 气体的进样过程不完全是稳定粘滞流进样时, 用式(5)计算得到的氘丰度比实际氘丰度偏低, 产生较大误差(表 1)。

分子泵具有压缩比效应, 对不同质量气体的抽速不同, 且存在如下关系:

$$p_i = p_a e^{u \sqrt{M}} \quad (6)$$

式中: p_i 为被抽走的气体压强; p_a 为被电离进入分析室的气体压强; u 为几何因子; M 为气体的质量数。

根据式(3)、(4)、(6), 可导出非完全粘滞流情况下测定氢同位素氘丰度的计算公式为:

$$C(D) = \frac{\frac{e^{u\sqrt{4}}}{\sqrt{4}} I(D_2^+) + \frac{0.5 e^{u\sqrt{3}}}{\sqrt{3}} I(HD^+)}{\frac{e^{u\sqrt{4}}}{\sqrt{4}} I(D_2^+) + \frac{e^{u\sqrt{3}}}{\sqrt{3}} I(HD^+) + \frac{e^{u\sqrt{2}}}{\sqrt{2}} I(H_2^+)} \quad (7)$$

式(7)即为计算氘丰度的分子泵压缩比校正系数公式。压缩比校正系数 $e^{u \sqrt{M}}$ 可通过实验测定得到。

2 实验结果

2.1 实验室标准样品的配制

系统误差校正法修正待测气体样品的丰度时, 需使用标准同位素气体样品。而要获得不同丰度的标准同位素气体样品较困难, 但可采用配制实验室标准气体的方法进行系统误差校正。实验室标准氢氘气体样品的配制可用高纯 H_2 、 D_2 两种气体作为基样, 在相同体积、温度下, 以不同压力比混合, 用经活化处理的活性炭经液氮吸附获得。

配气系统示于图 2。配制好的气体, 待解

冻到室温后,由质谱计测量同位素丰度。

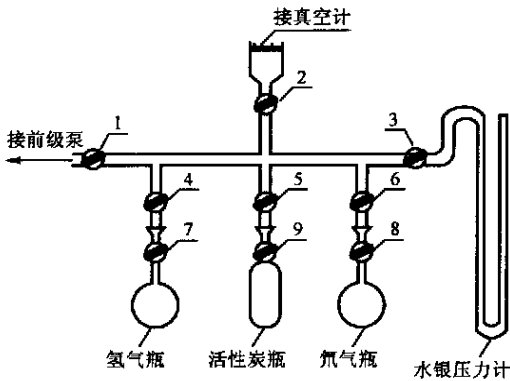


图2 配气系统示意图

Fig. 2 Scheme of experimental apparatus
1~9——阀门

2.2 系统校正法

用质谱计分别测定实验室配制的系列实验标准气体样品,氙丰度为 19% ~ 90%,可得到用系统校正法分析不同氙丰度的测量值以及对应的校正系数 k 。测定结果列于表 1。

表 1 系统校正法分析结果

Table 1 Data of system calibration method

$C_{\text{标}}/\%$	$C_{\text{标测}}/\%$	k
90.1	89.9	0.997 8
80.1	79.8	0.996 3
70.1	69.5	0.991 4
60.4	59.8	0.990 1
50.0	49.4	0.988 0
39.8	39.3	0.987 4
30.3	29.8	0.983 5
19.4	19.0	0.979 4

从表 1 可看出,用式(5)计算得到的氙丰度测量值比配制值低很多,且不同丰度所对应的校正系数 k 亦不同。

2.3 压缩比较正系数法

对氙丰度在 19% ~ 90% 范围内的实验室配制标准样品进行质谱测量后,分别用式(5)和(7)计算氙丰度,并对计算结果进行比对,结果列于表 2。

表 2 式(5)和(7)计算结果的比对

Table 2 Comparison of results for both methods

$C_{\text{标}}/\%$	式(5)计算结果		式(7)计算结果	
	$C_{\text{标测}}/\%$	$C_{\text{标测}} - C_{\text{标}}/\%$	$C_{\text{标测}}/\%$	$C_{\text{标测}} - C_{\text{标}}/\%$
90.1	89.9	- 0.2	90.1	0.0
80.1	79.8	- 0.3	80.1	0.0
70.1	69.5	- 0.6	70.2	0.1
60.4	59.8	- 0.6	60.3	- 0.1
50.0	49.4	- 0.6	50.0	0.0
39.8	39.3	- 0.5	39.8	0.0
30.3	29.8	- 0.5	30.2	- 0.1
19.4	19.0	- 0.4	19.4	0.0

从表 2 可看出,用式(5)计算氙丰度,测量值和配制值相差较大,需进行系统误差校正。而用式(7)计算氙丰度,测量值和配制值符合很好,不需进行系统误差校正。因此,通过引入分子泵压缩比较正系数,可很好解决同位素分馏效应对准确测定氢同位素的影响。

表 3 列出用分子泵压缩比较正系数法测量不同氙丰度(19% ~ 90%)样品的实验结果。

表 3 压缩比较正系数法分析结果

Table 3 Data of calibration method of compression ratio coefficient

$C_{\text{标}}/\%$	$C_{\text{标测}}/\%$	$C_{\text{标测}} - C_{\text{标}}/\%$
90.1	90.2	0.1
80.1	80.1	0.0
70.0	70.1	0.1
60.4	60.3	- 0.1
59.8	59.8	0.0
50.0	50.0	0.0
49.8	49.7	- 0.1
49.8	49.8	0.0
40.2	40.2	0.0
32.5	32.4	- 0.1
30.3	30.2	- 0.1
30.1	30.2	0.1
20.2	20.2	0.0
19.4	19.4	0.0
18.4	18.4	0.0

3 结论

1) 系统校正法校正氢同位素丰度是氢同位素质谱分析的通用方法,采用该方法校正分析结果只需测准校正系数 k 。但该方法需使用氢同位素标准气体,且不同丰度的样品需使用相应丰度标准气体进行校正,因此,标准气体的获取以及在储存过程中保持标准丰度的准确是需考虑的问题。

2) 用高纯氢、氘气体配制实验室标准气体,在等温、等体积条件下,配气误差主要来源于压力读数误差。因此,通过水银压力计读取配气压力时,应减小压力读数误差。

3) 分子泵压缩比校正系数法是在分析气质谱计进样原理的基础上,将分子泵压缩比效应引入到氘丰度计算公式中。采用这一方法

较好地解决了氢同位素分析过程中同位素分馏效应对准确测定氘丰度的影响。该校正方法使用简单,分析准确,分析样品时不需使用同位素气体标准校正系统,同时对氢氘混合气体的平衡状态也无要求。

参考文献:

- [1] McInteer BB. Analysis of HD-T Mixture by Mass Spectrometry: LA-2086 [R]. Los Alamos, NM (USA): Los Alamos National Laboratory, 1954.
- [2] 张海路,喻祯静,李庆松,等. 氢氘化锂氘丰度质谱分析技术研究[J]. 质谱学报, 2001, 22(1): 25~31.
- [3] 季欧,李玉桂. 质谱分析方法[M]. 北京:原子能出版社, 1988. 38~39.

抓住机遇,迎接挑战,为核化工的发展再作贡献

——核化工分会海拉尔会议纪要

核化工是核燃料循环前段和后段中的重要环节,承担着核燃料转化、燃料元件制造、乏燃料后处理和放射性废物处理和处置的重要任务。随着国民经济的发展,我国面临日益巨大的能源需求,核电将迎来大好发展形势,在核能进一步发展的时代,核化工应抓住机遇,迎接挑战,再作贡献。

中国核学会核化工分会自1992年组成第三届理事会以来已历经12个年头,2000年10月第五届理事会换届至今,也已历时4年。在这期间,核化工分会共组织各类学术会议8次,参会人数约490人,交流学术论文共计300余篇,在促进核化工技术的发展、推广和应用,促进人材成长和学术交流方面取得了一定成绩,增强了分会的影响力和凝聚力。

2004年7月27—8月1日,在呼伦贝尔盟海拉尔区召开了“中国核学会核化工分会换届暨全国核化工学术交流年会”,有24个单位的近160名代表参会,其中,半数以上代表是中青年科技工作者,高级职称代表近60%。

开幕式上,何建玉理事长致开幕词,章泽甫秘书长作第五届理事会的工作总结,中国核学会孙建华处长宣布以章泽甫为理事长、刘黎明为秘书长、53名理事组成的第六届理事会成员名单。在开幕式上,李景副局长首先代表总装备部二炮装备和核技术局热烈祝贺大会召开,对核化工分会所取得的成绩表示敬意,并就核化工在“十五”、“十一五”期间面临的新形势和新挑战,坚持“全面、协调、可持续”的七字方针,在“出思路、出成果、出人材”上加大力度发展核化工技术、促进人材成长问题发表了重要讲话。薛维明副主任也应邀发表了讲话。开幕式后,全体新、老理事审议了第五届理事会的工作总结,与会理事对第五届理事会工作给予充分肯定,并希望第六届理事会抓住这前所未有的发展机遇,充分利用核化工人才荟萃的优势,进一步加大学术交流力度,促进核化工事业的更大发展。

会上交流学术论文80余篇,其中,反映学会各专业的现状、方向的6篇论文为大会报告,其余分专业进行交流。在学术交流中,学术气氛浓厚,讨论深入,通过交流,互通了信息,交流了最新成果,形成了许多共识,提出了相应的建议。会议期间,还就“极低放废物填埋标准和废树脂水泥固化”问题进行了专题研讨,为今后召开相关专题研讨会打下了基础。此外,会议期间召开了新一届理事全体会议和4个专业委员会会议,对2005年的学术交流和专题研讨问题做出了安排。

中国核学会核化工分会供稿