

# 用四极质谱法测定从金属氚化物中 释放的<sup>3</sup>He\*

龙兴贵 翟国良 蒋昌勇 李宏发 罗顺忠 赵鹏骥

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 610003)

使用自行设计的超高真空金属系统和气体样品净化装置,以引进的 Gastrace-s 型气体分析四极质谱计为分析器,以纯度为 99.9% 的<sup>3</sup>He 和<sup>4</sup>He 气体为标准气样,对微量气体样品中 He 同位素的四极质谱峰高比测定法进行了实验研究。结果表明,Zr-Al 活性气体吸收剂能在 390s 内将活性杂质气体含量为 40.7% 的<sup>3</sup>He 气体样品净化到接近 100%。当 He 进样量  $> 5 \times 10^{-7} \text{ ml} \cdot \text{atm}$  时,仪器灵敏度稳定,  $S(^3\text{He})/S(^4\text{He}) = 0.41$ ,在本系统中,仪器对 He 原子的探测极限达到了  $10^{10}$ 。

**关键词** 氦同位素 金属氚化物 四极质谱法

金属氚化物能够稳定地、高密度地贮存氚气。由于氚衰变时有<sup>3</sup>He 的产生和积累,He 在金属中的行为与氚在金属中的行为一样越来越引起人们的重视。许多金属氚化物在贮存的初期,He 的释放速度大约只有生成速度的 1%<sup>[1-4]</sup>,当 He 浓度达到一定值时(该值与吸氚材料有关),氦的释放速度就达到有时甚至超过了生成速度<sup>[5,6]</sup>,这种现象称为“加速释放”。由于 He 的积累,使金属氚化物晶格膨胀,就会看到金属氚化物表面起皱、掉粉等现象<sup>[1]</sup>。

在金属氚化物制成初期,He 的释放量很少,特别是金属 Ti、Er 等形成的金属氚化物在贮存初期,He 的释放速度只有生成速度的万分之几<sup>[6]</sup>,要作定量分析难度很大。作者建立了一套超高真空金属系统,利用自行设计组装的标准气体进样系统和引进的 Gastrace-s 型气体分析四极质谱计作分析器,以纯度为 99.9% 的<sup>3</sup>He 和<sup>4</sup>He 气体为标准气样,拟对 He 同位素四极质谱峰高比测量的分析技术,包括气体取样、He 气净化、标准 He 气样品的制备和四极质谱峰高比测定法等几个方面进行研究。

## 1 实验部分

### 1.1 测量装置

实验装置如图 1 所示。该装置全部采用不锈钢管线组装,法兰用无氧铜密封垫连接。阀门 V7 是主真空室与离子泵隔离的闸板阀,用氟橡胶密封垫密封,其余是超高真空金属阀。该

\* 中国工程物理研究院科学基金资助项目

收稿日期:1995-07-23



本装置配有专门的烘烤系统用于烘烤真空室和质谱分析室,烘烤温度为 150℃。

## 1.2 测量方法

对金属氟化物样品在贮存期间释放出来的 He 气定期进行测量。从样品贮存室中出来的气体样品经过净化后从针形微调阀进入四极质谱计分析室,为了减少因仪器灵敏度在测量过程中漂移而带来的误差,在实验过程中首先用已知量的<sup>3</sup>He 和<sup>4</sup>He 标准气体来校准质谱计。设加入已知量的<sup>3</sup>He 和<sup>4</sup>He 标准气体时仪器测得的离子流分别是  $I_3$  和  $I_4$ , 相应的灵敏度为  $S(^3\text{He})$  和  $S(^4\text{He})$ , 从而,得到仪器对于<sup>3</sup>He 和<sup>4</sup>He 灵敏度比值  $S(^3\text{He})/S(^4\text{He})$ 。该值可以被看成是 1 个常数。因此,在测量未知的<sup>3</sup>He 样品后,再加入已知量的<sup>4</sup>He 标准样品,测得其灵敏度  $S(^4\text{He})$ , 乘以  $S(^3\text{He})/S(^4\text{He})$ , 从而得到仪器对于待分析样品中<sup>3</sup>He 的灵敏度  $S(^3\text{He})$ 。设分析系统容积为  $V$ , 被测样品量为  $Q_3$ , 相应的离子流强度为  $I_3$ , 仪器本底为  $I_{3b}$ , 那么

$$I_3 = \frac{S(^3\text{He})}{V} \times Q_3 + I_{3b} \quad (1)$$

同样,对于已知量的<sup>4</sup>He 标准样品

$$I_4 = \frac{S(^4\text{He})}{V} \times Q_4 + I_{4b} \quad (2)$$

由式(1)、(2)得

$$\frac{S(^3\text{He})}{S(^4\text{He})} = \frac{I_3 - I_{3b}}{I_4 - I_{4b}} \times \frac{Q_4}{Q_3} \quad (3)$$

$$Q_3 = Q_4 \times \frac{I_3 - I_{3b}}{I_4 - I_{4b}} \times \frac{S(^4\text{He})}{S(^3\text{He})} \quad (4)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 系统的密封性

由于分析时系统的真空泵都要停止工作,要求系统要有较高的密封性。尽管分析系统可以长期保持在约  $10^{-7}$  Pa 的动态真空,但是,由于系统微漏和材料放气,使系统静态真空逐渐降低,在本底测量时,He 的质谱峰会随测量时间的增加而增加。图 2 是金属系统静态真空随时间的变化曲线。在没有消气剂时,系统真空从  $6 \times 10^{-6}$  Pa 迅速下降到  $10^{-2}$  Pa。当系统内安装 4 支高牢固度的 Zr-Al 合金消气剂、在  $5 \times 10^{-5}$  Pa、900℃ 激活后,经过近 100 h 的连续测量,系统的真空从  $6 \times 10^{-6}$  Pa 下降至  $1 \times 10^{-4}$  Pa,下降速度为  $3 \times 10^{-10}$  Pa/s。同时,对<sup>3</sup>He 和<sup>4</sup>He 本底信号进行质谱检测时观察到<sup>3</sup>He 和<sup>4</sup>He 离子流强度一直保持在在本底水平。因此,在样品测量时,由于系统微漏和材料放气等原因造成的 He 离子流本底变化的影响可以忽略不计。

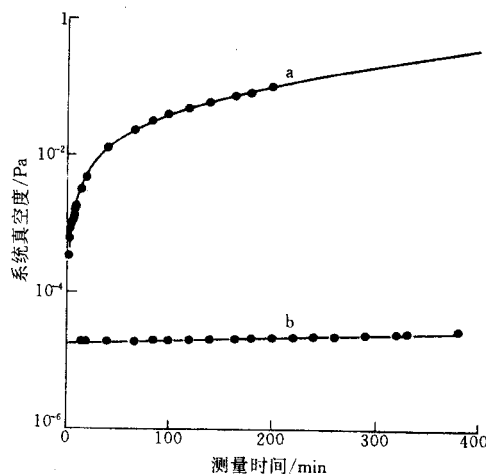


图 2 金属系统真空变化曲线

Fig. 2 Variation of vacuum of metal system  
a——没有消气剂;b——有消气剂

## 2.2 消气剂性能实验

表1列出了1块贮存期为100d的氟钛膜在样品贮存室中存放25d后积累的气体吸附实验结果。Zr-Al合金消气剂在 $5 \times 10^{-5}$  Pa、900℃条件下被激活,然后冷却至室温投入正常工作。

表1 1块贮存期为100d的氟钛膜在样品贮存室中存放25d后积累的气体吸附实验数据  
Table 1 The data of adsorption experiment for gases released from a 100 days old titanium tritide film stored in a sample chamber for 25 days

测量时间/s	不同质荷比在组分中所占的百分数/%							
	3	4	12	13	15	25	26	27
0	59.3	1.1	18.4	2.4	12.4	0.8	2.9	2.8
65	78.3	1.5	8.4	1.3	9.3	—	1.2	—
130	89.4	—	6.2	1.5	1.8	—	1.2	—
195	96.9	1.4	—	—	1.7	—	—	—
260	96.2	1.6	2.2	—	—	—	—	—
325	96.7	1.5	1.8	—	—	—	—	—
390	~100	—	—	—	—	—	—	—
455	~100	—	—	—	—	—	—	—
520	~100	—	—	—	—	—	—	—

从表1可以看出,样品室中积累的气体除 $^3\text{He}$ 外,还有其它活性气体。在刚打开样品贮存室阀门时(零时刻),从样品室中出来的气体没经净化,其中质量数为3的离子流相对含量只占59.3%,其余约40%的气体组分为其它活性气体。随着净化时间的增加,气体中 $^3\text{He}$ 组分相对含量逐渐增加,在经过大约390 s后,活性气体都被吸收掉, $^3\text{He}$ 的相对含量达到了约100%。

## 2.3 针形微调阀两端压力对比

图3是在针形微调阀开启程度一定时,用 $^4\text{He}$ 标准气体标定针形微调阀两端的前后级 $^4\text{He}$ 分压对应关系曲线。横坐标是前级压力,即主真空室中 $^4\text{He}$ 气体分压,纵坐标是后级压力,即质谱计分析室工作压力。该曲线在样品分析适用范围内呈良好的线性关系。

## 2.4 进样量与灵敏度的关系

$^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$ 标准气体进样量与四极质谱测量灵敏度的关系列于表2和3。

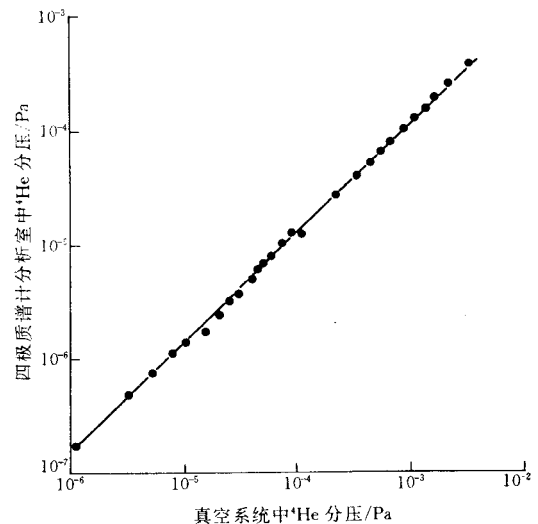


图3 针阀两端 $^4\text{He}$ 分压对比曲线

Fig.3  $^4\text{He}$  pressure in the two sides of the needle valve

表2 对不同的<sup>4</sup>He 标准气体进样量用四极质谱计测量的结果  
Table 2 The measurement results by quadrupole mass spectrometer for  
different inlet quantity of standard <sup>4</sup>He gas

<sup>4</sup> He 加入量 /nl·atm	离子流强度 /pA	灵敏度 /mA·atm <sup>-1</sup> ·l <sup>-1</sup>	<sup>4</sup> He 加入量 /nl·atm	离子流强度 /pA	灵敏度 /mA·atm <sup>-1</sup> ·l <sup>-1</sup>
0.074	0.87	12	2.12	18.1	8.54
0.211	2.42	11.5	2.82	24.4	8.65
0.352	3.68	10.5	3.17	26.9	8.50
0.535	4.58	8.55	3.52	30.0	8.52
0.708	6.12	8.65	4.23	34.9	8.24
1.060	8.66	8.17	5.31	45.8	8.62
1.410	12.10	8.58	6.34	54.8	8.64
1.760	15.60	8.86	7.86	61.7	8.35

表3 对不同的<sup>3</sup>He 标准气体进样量用四极质谱计测量的结果  
Table 3 The measurement results by quadrupole mass spectrometer for  
different inlet quantity of standard <sup>3</sup>He gas

<sup>3</sup> He 加入量 /nl·atm	离子流强度 /pA	灵敏度 /mA·atm <sup>-1</sup> ·l <sup>-1</sup>	<sup>3</sup> He 加入量 /nl·atm	离子流强度 /pA	灵敏度 /mA·atm <sup>-1</sup> ·l <sup>-1</sup>
0.057	0.31	4.61	1.76	6.1	3.5
0.176	0.75	4.24	2.34	8.3	3.6
0.191	0.78	4.08	2.85	10.0	3.49
0.391	1.53	3.91	3.33	11.6	3.47
0.602	2.12	3.52	3.87	13.6	3.52
0.672	2.36	3.54	4.56	16.5	3.62
0.750	2.50	3.33	5.76	19.9	3.46
0.901	2.92	3.24	6.32	21.8	3.45
1.11	4.25	3.83	7.12	25.1	3.52

分析上述数据,可看出以下几点:

1) 对单个样品在 30 min 内测量 20 个点作线性回归,其线性相关系数  $r > 0.9$ ,得到的回归直线的斜率极小,表明 <sup>3</sup>He 离子流强度在测量时间范围内变化极小,零时刻(即进样时刻)截距的相对标准偏差  $< 2\%$ ,这为用线性回归法求样品中 He 的浓度提供了精确的保证;

2) <sup>4</sup>He 和 <sup>3</sup>He 离子流强度随进样量增加而增大(图 4),图 4 中的两条直线说明,在进样量  $> 5 \times 10^{-8} \text{ atm} \cdot \text{ml}$  时,<sup>4</sup>He 和 <sup>3</sup>He 的直线均通过坐标原点,记忆效应的贡献极弱,完全能忽略不计;

3) <sup>4</sup>He 和 <sup>3</sup>He 的灵敏度随进样量的增加而减小,在进样量  $> 5 \times 10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{ml}$  时,灵敏度开始稳定,  $S(^4\text{He}) = 8.5 \times 10^{-6} \text{ A/atm} \cdot \text{ml}$ ,  $S(^3\text{He}) = 3.5 \times 10^{-6} \text{ A/atm} \cdot \text{ml}$ ;

4) 在进样量  $> 5 \times 10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{ml}$  时,  $S(^3\text{He})/S(^4\text{He}) = 0.41$ ;

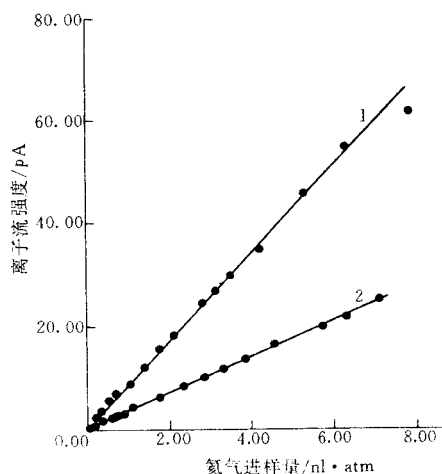


图4 <sup>3</sup>He 和<sup>4</sup>He 标准气体离子流强度与进样量的关系  
Fig.4 Ion current vs inlet quantity for standard <sup>3</sup>He and <sup>4</sup>He gases  
1—<sup>4</sup>He;2—<sup>3</sup>He

5) 计算表明,在本装置中 SEM 探测器对 He 气的探测限为  $3 \times 10^{10}$  个原子。

上述实验结果表明:在采用四极质谱计测量 He 同位素时,必须严格控制样品的进样量,使样品净化后的 He 量和标准气体样品量尽可能接近;在  $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{ml}$  的范围内,仪器的  $^4\text{He}$  和  $^3\text{He}$  灵敏度稳定、测量结果的准确度高。

## 2.5 氟化钛样品释放的 $^3\text{He}$ 测量

对一块初始原子比为 1.68,贮存期约为 1a 的氟化钛薄膜样品在不同时期释放的  $^3\text{He}$  气体进行了测量。结果列于表 4.,样品中氦浓度等于样品在贮存期间氦衰变生成的 He 原子数与金属原子数之比值,样品中  $^3\text{He}$  的释放系数等于  $t$  时刻内  $^3\text{He}$  释放量与生成量之比值。由表 4 可知,样品中  $^3\text{He}$  浓度小于 0.04 时,释放系数保持在  $10^{-5}$  量级。将表 4 中的实验数据与 L. C. Beavis<sup>[5]</sup> 的研究结果进行了比较。Beavis 对一块初始原子比为 1.9 的氟钛膜中释放的  $^3\text{He}$  进行了研究,结果发现在 He 浓度小于 0.2 时,释放系数小于  $10^{-4}$ ,这与本工作的实验结果相吻合,说明本工作所建立的氦气分析方法是准确可靠的。

表 4 氟化钛样品释放的  $^3\text{He}$  测量结果

Table 4 The measurement results of  $^3\text{He}$  released from titanium tritide sample

序 号	样品中 $^3\text{He}$ 浓度 <sup>1)</sup>	测量前样品中 $^3\text{He}$ 累积时间/d	生成量/ $10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{ml}$	被测出释放量/ $10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{ml}$	$10^5 \cdot$ 释放系数
1	0.020	37	4.23	7.70	1.82
2	0.024	27	3.09	9.16	2.96
3	0.033	54	6.16	27.5	4.47
4	0.040	70	7.95	32.7	4.11

注:1)样品在贮存期间氦衰变生成的氦原子数与金属钛原子数之比

## 3 结论

在本实验系统中,1)Zr-Al 合金消气剂能在 390 s 内将含活性气体 40.7% 的 He 气净化到接近 100%;2)当进样量在  $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{ml}$  之间时,测量结果准确可靠;3)四极质谱计对 He 的探测极限达到了  $3 \times 10^{10}$  个原子。

## 参 考 文 献

- 1 Mitchell DJ, Provo JL. Irregularities in Helium Release Rates From Metal Ditritides. J Appl Phys, 1985, 57(6): 1855—1860.
- 2 Mitchell DJ. Helium Release From Tritium Occluders in Zetatron Tubes: SAND82 2439. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 1982.
- 3 Perkins WG, Kass WJ, Beavis LC. Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors: CONF-750989. 1976.
- 4 Beavis LC. Metal Tritides Helium Emission: SAND79-0645. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 1980.
- 5 Bach P. Tubes Scelles Generateurs de Neutrons. Le Vide, les Couches Minces, 212: Mai-Juin-Juillet 1982. 287—299.

## MEASUREMENT OF $^3\text{He}$ RELEASED FROM METAL TRITIDES BY QUADRUPOLE MASS SPECTROMETER

Long Xinggui Zhai Guoliang  
Jiang Changyong Li Hongfa Luo Shunzhong Zhao Pengji

(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,  
P. O. Box 525-83, Chengdu, 610003*)

### ABSTRACT

Experiments are made for measurement  $^3\text{He}$  release from metal tritides by using ultravacuum metal system and gas purification line which is designed by the authors.  $^3\text{He}$  analysis are performed by a set of Gastrace quadrupole mass spectrometer (QMS). With  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$  standards of 99.9% purity, the QMS peak height ratio of helium isotopes in trace gaseous samples are measured. Results show that Zr-Al gas getter can purificate out any impurities in  $^3\text{He}$  sample, and the purity of  $^3\text{He}$  can be increased to nearly 100% from 40.7% within times of 390 s. When the input quantity of He is more than  $5 \times 10^{-7} \text{ ml} \cdot \text{atm}$ , the sensitivity of QMS can be maintained stably, and  $S(^3\text{He})/S(^4\text{He})$  equal to 0.41. The detec limitation of such system for He is  $10^{10}$  atoms.

**Key words** Helium isotope Metal tritides Quadrupole mass spectrometric

### 表 面 结 构

#### Structure of Surfaces III. (Proceedings of the 3rd International Copference, 1990)

编者: Tong, S. Y., Van Hove, M. A. 等。1991 年纽约 Springen 公司出版。

第三届表面结构会议于 1990 年 7 月 9—12 日在美国斯威康星-密尔沃基大学举行, 由国际纯粹物理学与应用物理学联合会与该大学共同主办。本书是这次会议的论文集, 并作为《斯普林格表面科学丛书》第 24 卷。书中刊载 100 余篇论文, 内容涉及理论与实验结构技术、金属与半导体表面的结构问题、二维相变、糙化与表面熔化、缺陷、无序与表面形态等。全书分 6 个部分: 一、技术: 理论、角分辨电子衍射、低能电子衍射; 二、纯金属: 金属单质与合金; 三、金属吸附: 金属吸附与生长、非金属吸附; 四、纯半导体: 单质半导体、化合物半导体; 五、半导体吸附物: 金属吸附物、非金属吸附物; 六、氧化物: 以衍射电子显微术测定  $\text{MgO}$  表面特征, 利用 EELFS 和 EXFAS 技术进行  $\text{MgO}(100)$  结构研究等。