

# 水中 HD 的在线测量

李立武

(气体地球化学国家重点实验室 兰州 730000)

**摘要** 本文介绍了锌炉法制样与质谱计在线连接,进行水中 HD 含量和氢同位素分析的方法。

**关键词:** HD 含量 在线测量

用锌炉法<sup>[1]</sup>将水转化为氢并测量水中的氢同位素,是一个成熟的技术。MAT250 系列质谱高都在 1V 以上,从而提高了测量精度。但是,对于氘重水,氘的含量远高于天然丰度,用此类质谱计已经不适应测量需要,因为 HD 接收杯的放大器电阻太大,HD 的信号要超标,这时可以用 MAT271 质谱计进行氘含量的测量。

MAT271 质谱计采用单接收杯,磁场跳峰和高压扫描的测量方式,既可以分析气体成分,也可以分析气体中的 H、N、O、Ar、C、S、Kr 和 Xe 等同位素组成<sup>[2]</sup>。

## 1 实验方法

仪器:MAT271 质谱计, EI 离子源,质量分辨率 220,发射电流 40  $\mu\text{A}$ ,电子能量 86 eV。

在实验过程中采用锌炉法将一定量(约 1  $\mu\text{L}$ )的水还原成氢,通过质谱计测量出气体的总量和氢气的相对含量,当氢气的含量达到 95% 以上时即可以认为制备过程是可靠的。气体进入质谱计后,可以进行 HD/  $\text{H}_2$  同时测量。此方法不但可以得到氢同位素的比值,而且可以测量氢气中其它气体杂质的含量,即水中溶解气体的成分。锌炉法的装置图如图 1 所示。

## 2 结果与讨论

本实验所用锌粒为天津市化学试剂三厂生产,每 3 粒质量不大于 1 g。将大约 30 g 锌粒先用 5% 的盐酸快速清洗以除去其表面的氧化物,再用蒸馏水清洗两遍,烘干后装入系统。本实验所用自来水用盐水瓶装,橡皮塞密封。每次用 10  $\mu\text{L}$  注射器从盐水瓶中取低于 2  $\mu\text{L}$  的自来水注入系统,根据锌炉法<sup>[1]</sup>制样,制备的氢气直接导入质谱计测量,共测量 10 次。锌还原自来水中氢含量和同位素测量结果如表 1、2 所示。

2000 - 11 - 13 收

\*第一作者简介:李立武,男,博士,中科院兰州地后研究所气体地球化学国家重点实验,研究员级技术主管,从事质谱分析工作

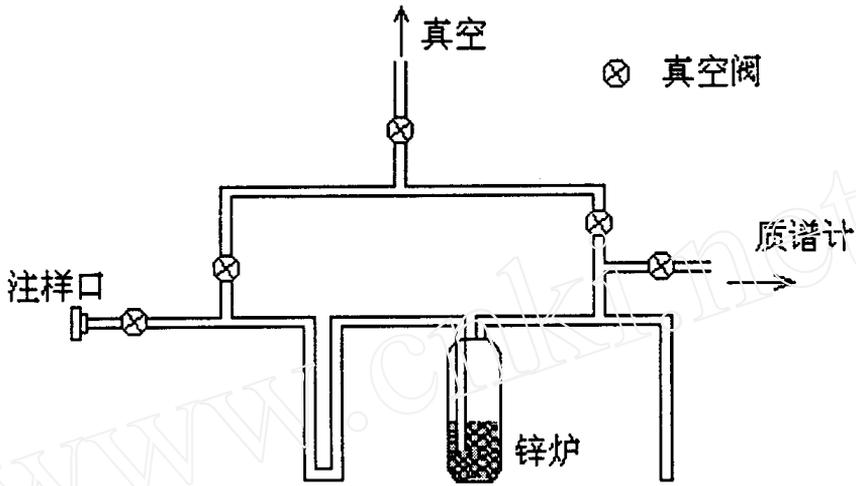


图 1 锌炉法制氢装置图

表 1 锌还原自来水中各组分含量测量结果

样品编号	H <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub> (%)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	Ar (%)	CO <sub>2</sub> (%)	气量 (mL/STP)
1	99.058	0.10	0.077	0.71	0.0031	0.039	0.012	0.0014	0.88
2	98.190	0.13	0.13	1.30	0.0072	0.22	0.020	0.0034	0.88
3	97.773	0.083	0.29	1.74	0.0056	0.081	0.023	0.0043	0.91
4	98.193	0.039	0.14	0.85	0.015	0.029	0.011	0.0030	1.0
5	98.174	0.030	0.14	1.04	0.011	0.049	0.013	0.0035	0.73
6	99.331	0.016	0.032	0.58	0.0062	0.025	0.0079	0.0019	1.2
7	96.853	0.047	1.34	1.61	0.0049	0.12	0.022	0.0034	0.45
8	96.263	0.24	0.18	3.04	-	0.22	0.057	-	0.044

表 2 锌还原自来水中氢同位素测量结果

样品编号	H <sub>2</sub> (V)	(HD + H <sub>3</sub> ) / H <sub>2</sub> (%)
1	3.36	0.0432
2	3.15	0.0430
3	3.28	0.0429
4	3.67	0.0447
5	5.86	0.0540
6	2.69	0.0398
7	4.52	0.0486
8	3.38	0.0439
9	1.62	0.0343
10	-	-

第5和第8次未进行氢含量的测定,第10次测量由于锌已耗尽,氢气量少,所以同位素数据未采用。对表1中的氢同位素数据作图,如图2所示,可以看出,  $(\text{HD} + \text{H}_3)/\text{H}_2$  质谱峰高与  $\text{H}_2$  后谱峰高成线性关系。根据有关知识(MAT252 质谱计说明书),  $\text{H}_3/\text{H}_2$  比与  $\text{H}_2$  质谱峰高成正比,而  $\text{HD}/\text{H}_2$  比与  $\text{H}_2$  质谱峰高无关。可以认为,图2中直线的截距(0.0277%)为  $\text{HD}/\text{H}_2$  的比值。

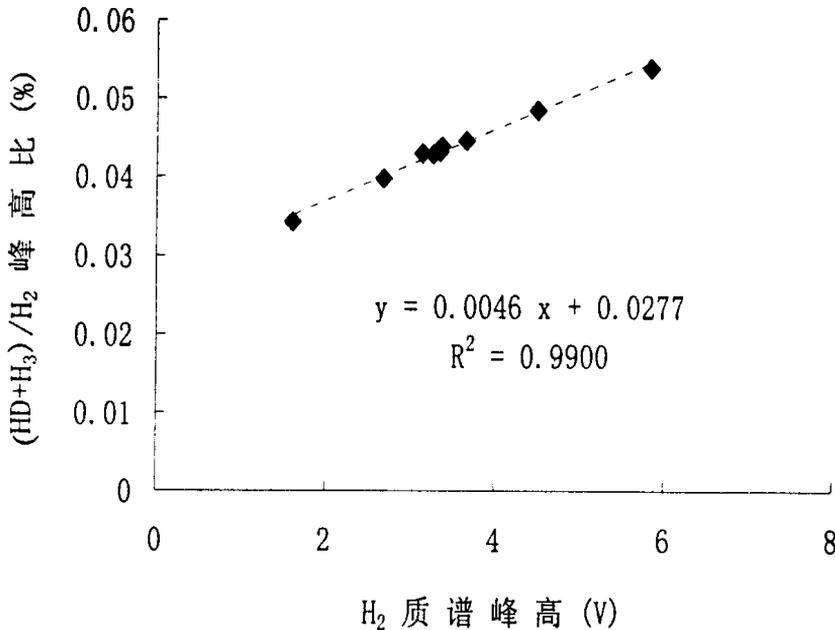


图2  $(\text{HD} + \text{H}_3)/\text{H}_2$  后谱峰高比与  $\text{H}_2$  后谱峰高的关系

由于氢同位素比质谱计(如 MAT251 型质谱计)一般采用双接收杯,HD 接收杯的放大器电阻比  $\text{H}_2$  接收杯的放大器电阻高 3 个量级,对于天然样品,HD 信号和  $\text{H}_2$  信号经放大后电压都达到几伏,所以其测量精度高,标准偏差一般在 0.2% 以下,而 MAT271 型质谱计采用单接收杯,HD 信号和  $\text{H}_2$  信号经放大后电压差 3 个量级,所以精度较低。因此 MAT271 型质谱计不是测量氢同位素比的理想仪器。但是,对于 HD 含量高的情况,氢同位素比质谱计的 HD 接收杯的放大器电阻太大,HD 信号放大后电压要超标,这时可以用 MAT271 质谱计进行氘含量和氢同位素比的测量。

### 3 结论

锌炉法制样与 MAT271 型质谱计在线连接,可以进行氢含量和氢同位素比的测量。MAT271 质谱计适合于 HD 含量高的情况下,氘含量和氢同位素比的测量。

### 参 考 文 献

- 1 杜晓军. 水中氘的快速分析, 质谱学报, 1993, 14(1) :35
- 2 李立武, 文启彬. 气体组分和气体同位素分析, 质谱学报, 1996, 16(2) :19

## On - line Measurement of HD in Water by MS

Li Liwu

(State Key Laboratory of Gasgeochemistry, Lanzhou 730000, Gansu, China)

Received 2001 - 11 - 13

### Abstract

This paper introduces an experiment to analyse HD content and H isotope composition in water. The analysis is processed by MS with zinc furnace on line.

Keywords : HD content ; on - line measurement