

质谱法分析高浓重水的研究

于建国 倪葆龄 张青莲

(北京大学化学系)

重水成品的检测一般采用比重法,同时用质谱法分析氧同位素而作校正^[1].该方法在我们的实验室中曾予验证,准确度为 ± 0.02 原子 % D ^[2].另一方法是用质谱计直接测定 D ,实际上是测定与水样呈同位素交换平衡的氘气的 HD/D_2 比值^[3];刘琦等曾在一台 MN-1301 型通用质谱计上,用单接收法获得测量准确度为 ± 0.02 原子 % D ^[4].

1974 年, Babeliowsky 和 De Bolle 仔细研究了质谱法,使用一台 MAT-M86 型专用质谱计,采用双接收法,成功地达到测量准确度为 ± 0.001 原子 % D ^[5].他们按照 Kirshenbaum 的 PtO_2 催化法制取氘气样,就是令高浓氘与重水样品于 $25^\circ C$ 达成同位素交换平衡,而分析平衡后的氘气样^[6].我们重复了 Babeliowsky 等的实验,但用一台 MAT-CH5 型通用质谱计,采用单接收峰高法,获得测量准确度为 ± 0.003 原子 % D .同时对制取样气的方法,比较了高温 Pt 丝催化法和常温 PtO_2 催化法.当然,和 Babeliowsky 等一样,在被测样品中加入少量已知 D 浓度的普通水作为配样,以便抵消质谱计的固有偏差.

实 验 部 分

1. 测量原理 欲求重水样品中 H 的原子分数 C_a ,在高浓重水的场合,可把 Babeliowsky 等所列公式(8)简化^[5],得

$$C_a = R/(2 + 2R), \quad (1)$$

由于简化而引入的误差是可以忽略的.式中 R 为样品中 HDO 和 D_2O 存在的摩尔比值:

$$R = [HDO]/[D_2O].$$

令实测的质量 $3[HD^+]$ 和质量 $4[D_2^+]$ 两离子流比值 $i_3/i_4 = r$, 则有

$$R = r(K_d/K_e), \quad (2)$$

式中气液交换平衡常数 $K_e = [HD][D_2O]/[D_2][HDO]$, 可以测定;但 K_d 为质量歧视因数,或称质谱计固有偏差因数. K_d 略偏离 1, 但通过同位素稀释法,可以抵消这一因数.

称取 G_a 克重水样品,加入 G_b 克含 0.0146 原子 % D 的北京大学参考水,在手套箱内混合,得混合水.根据物料平衡,有下列关系:

$$\frac{C_a G_a}{M_a} + \frac{C_b G_b}{M_b} = \frac{C_{ab}(G_a + G_b)}{M_{ab}}, \quad (3)$$

式中 C 为 H 原子分数, M 为分子量,而角注 a 、 b 、 ab 依次表明重水样品,北京大学参考水、混合水.

令质谱法对重水样品和混合水所测得的质量(3/4)峰高比为 r_a 和 r_{ab} ;由式(2)得

$$R_{ab} = R_a(r_{ab}/r_a), \quad (4)$$

这样,符号 K_d 和 K_e 就消失了.于是有

$$\frac{R_a}{2 + 2R_a} \cdot \frac{1}{M_a} + \frac{G_b}{G_a} \cdot \frac{1.46 \cdot 10^{-4}}{M_b} = \frac{R_a(r_{ab}/r_a)}{2 + 2R_a(r_{ab}/r_a)} \left(\frac{1}{M_a} + \frac{G_b}{G_a} \cdot \frac{1}{M_b} \right), \quad (5)$$

由此可见,只要测得 r_{ab}/r_a , 就能计算 R_a , 因为其它都是已知的. 当然,在计算水的分子量时,要注意到氧同位素组成.

2. 氘气样的制取 对两种制取氘气样的方法作了比较. 一是按 Farkas 原为其他目的而提出的高温铂丝催化法^[6], 令一定量的重水样品和一定量的已知 D 浓度的氘气(约为水的摩尔数的 1/100), 通过后者与 30℃ 时的水蒸气在 1000°K 铂丝上发生同位素交换, 而达成平衡. 实验表明, 2 小时后即能达到平衡, 因此在实际工作中采用 3 小时. 平衡常数

$$K = [D_2O]_l[HD]_g/[HDO]_l[D_2]_g,$$

这 K 包括 30℃ 时蒸发和 1000°K 时气相交换; 实验测得 $K = 1.30 \pm 0.05$, 与理论值 1.29 相符合.

使用文献 [7] 图 2 所示的平衡瓶, 但在上端活塞下膨大处焊入两支导线, 并使导线下端接上的铂丝位于球管的中心. 用光度计测量灼亮铂丝的温度, 误差 $\pm 30^\circ$. 球管容积约 100 毫升, 先用重水“重化”, 再烤干, 放手套箱中注入 5 毫升重水样品, 用液氮冷冻, 脱气两次, 然后放入约 450 毫含 99.5 原子 % D 的氘气. 这平衡瓶在制取气样时放置于 $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 的恒温槽中. 由质谱测得 r 值, 并根据物料衡算, 计算被测水样的 D 含量. 对一个样品进行了六次测定, 测得 99.811 原子 % D , 精密度为 ± 0.010 原子 % D .

第二种制氘气样的方法是按 Kirshenbaum^[3] 提出的也是被 Babeliowsky 等^[5]所采用的 PtO_2 室温催化法. 所用平衡瓶就是文献 [7] 中的. 重水样品量和氘气量同前, 即约呈 100:1 摩尔比. 加入约 5 毫克 PtO_2 水合物和约 5 毫克富马酸, 二者都先被重水“重化”. 恒温槽的温度为 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$, 也是 2 小时达成平衡, 实际采用 3 小时. 同位素交换平衡常数 K 于 25℃ 时为 3.33. 质谱分析和物料衡算同前. 对另一样品作了九次测定, 得平均值 99.918 ± 0.003 原子 % D , 这里测定误差也指精密度.

3. 质谱分析 一台 Varian 公司 MAT-CH5 型通用质谱计供分析用. 气体离子源中电子的发射电流为 $600\mu\text{A}$, 能量为 70eV, 加速电压为 3kV. 改变磁铁电流实现质量扫描, 接收器为单接收法拉第筒. 质量数 4 的离子流强度约为 $8 \times 10^{-10}\text{A}$. 放大器电阻为 $10^{10}\Omega$. 氘气的进样量控制在质量 4 的峰高为 80V. 调节控制离子源的电参数使质量 4 的峰处于最佳状态. 仪器的本底谱中质量 4, 控制在 0.01V 以下. 由扫描所得质量为 3 和 4 的两峰, 前者在 0.3 或 1V 档, 后者在 100V 档, 计算其比值 r . 经验表明, 在同一天测量的数据, 其重复性较好. 因此, 在一天内交替测量 r_a 和 r_{ab} .

表 1 重水样品 Z80A 的质谱分析结果

$(G_b/G_a) \cdot 10^3$	Pt 丝 法			PtO_2 法		
	r_{ab}/r_a	$R_a \cdot 10^3$	$C_a \cdot 10^2$ 原子 %H	r_{ab}/r_a	$R_a \cdot 10^3$	$C_a \cdot 10^2$ 原子 %H
0.2143	1.372	1.284	0.064	1.419	1.140	0.057
	1.396	1.206	0.060	1.394	1.212	0.061
1.142	3.186	1.166	0.058	3.172	1.173	0.059
	2.913	1.332	0.067	3.139	1.191	0.059
	3.046	1.246	0.062	3.022	1.261	0.063
				3.002	1.273	0.064

称取 G_s 约 50 克, 采用了两个混合水样, 其 G_b/G_s 比值以及用 Pt 丝和 PtO_2 两种转化法所测得的 r_{ab}/r_s 值, 连同根据式 (6) 计算的 R_s 和由式 (1) 计算的 C_s , 总列在表 1 中. 计算分子量时, 采用有关同位素质量的文献值^[8]; 重水样品含 0.534 原子 % ^{18}O 和 0.065 原子 % ^{17}O , 北京大学参考水含 0.1973 原子 % ^{18}O 和 0.0370 原子 % ^{17}O . 表中两法所得的 $C_s \cdot 10^3$, 其平均值的均方误差都是 ± 0.003 原子 %H.

我们对另一重水样品(标号 XA)^[2]作了同样的测量, 但仅采用 PtO_2 常温催化法.

结 果 和 讨 论

兹将两个重水样品的测定结果汇总于表 2, 并与密度法的测定结果作比较; 列示了三种方法的准确度. 结果表明, 质谱法的准确度优于密度法, 而本实验的质谱分析准确度, 较国内六十年代的结果有所提高, 然而稍逊于国际水平, 主要是由于我们在一台通用质谱计上进行单接收操作.

表 2 三种方法分析结果的比较, 重水浓度: 原子 %D

参 考 样 品	XA	Z80A
密度法, ± 0.02	99.88	99.94
质谱 Pt 丝法, ± 0.003	—	99.938
质谱 PtO_2 法, ± 0.003	99.888	99.939,

承法国 E. Roth 教授对 Z80A 样品作了质谱法核对分析, 结果为 99.937 原子 %D, 符合很好.

参 考 文 献

- [1] Annual Book of ASTM Standard, 1978, Part 45, D2184.
- [2] 金德秋, 稳定性同位素, 1981, 1: 31.
- [3] Kirshenbaum, I., *Physical Properties and Analysis of Heavy Water*, McGraw-Hill, 1951, 223.
- [4] 刘琦、刘永福、王文杰、李正义, 原子能科学技术, 1965, 803.
- [5] Babeliowsky, T. & De Bolle, W. E., *Metrologia*, 10(1974), 129.
- [6] Farkas, A., *Trans. Faraday Soc.*, 32(1936), 413.
- [7] 顾镇南、倪葆龄, 稳定性同位素, 1981, 1: 10.
- [8] Wapstra, A. H. & Bos, K., *Atom. Data Nucl. Data Tables*, 19(1977), 179.