

文章编号:0253-9950(2008)02-0098-05

热导检测技术在线分析氘同位素气体

叶小球,秦城,桑革,彭丽霞

中国工程物理研究院,四川 绵阳 621907

摘要:以高纯氘作载气,对热导检测技术(TCD)在线分析氘同位素气体进行了实验研究,考察了进样压力、氘丰度以及样品中 HD 含量对测量结果的影响。实验结果表明,TCD对氘的响应与氘的压力呈良好的线性关系;对已知氘丰度为1%~90%的氘氕混合物样品进行了测定,测量结果的误差与氘氕混合气体中的 HD 丰度成正比,绝对误差范围在0.000~0.025。

关键词:热导检测器;氘同位素;分析

中图分类号:O657.71; O613.2 文献标志码:A

On-Line Analysis of Hydrogen Isotopes With Thermal Conductivity Detector

YE Xiao-qi, QIN Cheng, SANG Ge, PENG Li-xia

China Academy of Engineering and Physics, P. O. Box 919(71), Mianyang 621907, China

Abstract: On-line analysis of hydrogen isotopes with thermal conductivity detector(TCD) using H_2 carrier gas was experimentally studied. Moreover, the influence of the sample gas pressure, deuterium concentration and HD content on measured results was investigated and discussed. The experimental results show that a good linear relation between TCD response to the partial pressure of deuterium is obtained. Various H_2 - D_2 mixtures with 1%-90% deuterium concentration were used to verify this method. The error between measured value and theoretical value is in direct proportion to the HD content. The absolute error range is 0.000-0.025.

Key words: thermal conductivity detector; hydrogen isotopes; analysis

在氘化学和氘工艺研究中,多用氘-氕(D-H)体系模拟氘-氕(T-D)体系^[1-3]。可尝试通过热导检测技术(TCD)在线分析氘氕混合物中的氘含量,以提高工作效率,并提高对复杂工艺过程的认知与控制能力。与常规的气相色谱分析方法不同,TCD不需配置低温分离柱即可直接对氘同位素进行分析,分析速度快,效率高。Fukada等^[3]在氘同位素分离实验中,采用TCD获得了流出过程在100 s内的氘丰度随时间变化的流出曲

线。显然,这是通过常规分析手段所无法办到的。

TCD不经分离直接对氘同位素进行分析,它给出的是所有组分的混合峰;当组分数大于2时,各组分的浓度值无法从混合峰形中通过计算获得。因此,利用该技术实现氘氕混合物快速分析的关键是必须正确评估HD含量对分析结果的影响。该问题目前未见报道。本工作拟以高纯氘为载气,对TCD在线分析氘同位素进行实验研究,以讨论氘氕混合物中HD含量对测量结果的影

收稿日期:2007-04-20;修订日期:2007-08-07

基金项目:中国工程物理研究院基金资助项目(20050543)

作者简介:叶小球(1980—),男,安徽安庆人,助理工程师,硕士,核燃料循环与材料专业

响,获得 TCD 分析氘混合物的误差范围。

1 实验部分

1.1 实验原理

根据色谱定量分析原理和摩尔校正因子的定义^[4],以高纯氘作载气,采用 TCD 分析氘混合物时,可以按下式计算样品中的氘丰度 $C(D)$:

$$C(D) = p(D_2)/p + p(HD)/(2p) = \frac{A/p}{f^0(D_2)} - (\alpha - 1/2)p(HD)/p. \quad (1)$$

式中 $p(D_2)$ 和 $p(HD)$ 分别为样品中 D_2 和 HD 的分压; A 和 p 分别为被测样品的色谱峰面积和进样压力, $A = A(D_2) + A(HD)$, $p = p(D_2) + p(HD)$; $f^0(D_2)$ 和 $f^0(HD)$ 分别为 D_2 和 HD 的校正因子, $f^0(D_2) = A(D_2)/p(D_2)$, $f^0(HD) = A(HD)/p(HD)$,且 $f^0(HD)/f^0(D_2) = \alpha$ 。

从(1)式可以看出,如果 $\alpha = 1/2$,利用该式就可精确计算出混合物中的氘丰度;如果 $\alpha \neq 1/2$,则必须评估由此产生的误差 $\Delta = (\alpha - 1/2) \cdot p(HD)/p$ 。当分子之间的作用力相同时,氢同位素气体分子的热导率与分子质量的平方根成反比^[5],因此,由摩尔校正因子的定义可知,氢同位素气体的 6 种分子在 TCD 上的信号强度(即峰面积)将随分子质量的增加而增加,并且与其平方根成正比。据此,可以推算得 $\alpha \approx 1/2 (\sqrt{M(HD)}/(\sqrt{M(D_2)} + \sqrt{M(H_2)})) \approx 0.51$, M 为气体的摩尔质量。实际测量中,载气压力、TCD 温度、桥电流、柱温等因素均会影响 TCD 的信号强度,此外,热导率作为纯物质的状态函数也会受到温度和压强的影响。因此,在实际应用中, α 值有可能偏离 $1/2$ 。此时,测量值与理论值之间产生误差 Δ , Δ 与样品中 HD 丰度($p(HD)/p$)有关。

1.2 实验装置

实验装置的主体部分为 GC-14C 型气相色谱仪(日本岛津公司),对其中进样部分进行了改造,使每次进样的体积可以由压力传感器(精度 0.075% (满量程),量程 40 kPa)和进样管共同计量。气体样品通过手动六通阀引入到载气回路,进样时间间隔可控制为 1.0 min 。图 1 为改造后的实验装置示意图。采用 N2000 色谱数据工作站(浙江大学智达信息工程有限公司)处理数据。实验所用的标准气有:氘气(纯度 $\geq 99.999\%$),氘气(纯度 $\geq 99.55\%$),均由西南化工研究设计院生产。用配气装置配制不同比例的氘气混合样品,

配气时采用 PMP 型压力传感器(荷兰 Philips 公司),其精度为 0.15% (满量程),量程为 $0 \sim 6 \text{ MPa}$ 。HD 含量不同的样品由氘气混合气通过钨柱加热催化后获得。其他实验参数如下:载气压力 0.20 MPa ,TCD 温度 $70 \text{ }^\circ\text{C}$,桥电流 180 mA ,柱温 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 。采用高分辨质谱 MAT271(美国 Finnigan MAT 公司制造,测量相对误差为 0.5%)测量氘丰度值,并与 TCD 测量结果进行比较。

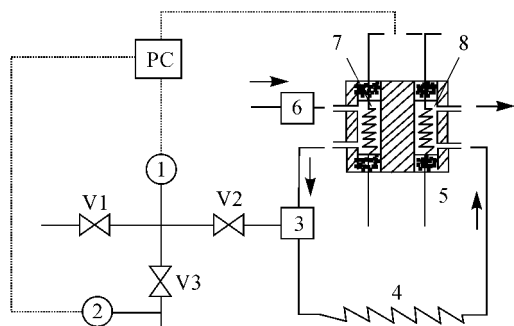


图 1 氢同位素分析实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device for hydrogen isotope analysis

1——压力传感器(Pressure transducer), 2——真空规(Vacuum gauge), 3——六通阀进样器(Sixway valve injector), 4——色谱柱(Chromatographic column), 5——热导检测器(Thermal conductivity detector), 6——质量流量控制器(Mass flow controller), 7——参考池(Reference pool), 8——测量池(Measurement pool)
——气体管路(Gas pipeline), →——载气流向(Direction of carrier gas), …——信号测试控制线(Control line of signal measurement), V1~V3——阀门(Valves)

2 结果和讨论

2.1 纯氘的校正因子

当使用氘作载气时,纯氘校正因子 $f^0(H_2) = 0$,此时只需测量纯氘的校正因子 $f^0(D_2) = 0$,即可利用(1)式计算氘混合物中氘的丰度(令 $\alpha = 1/2$)。将取样系统抽真空后,取不同压力的纯氘样品进行分析,绘制的 D_2 峰面积和进样压力之间的关系示于图 2。由图 2 可见, D_2 峰面积与压力(相当于摩尔数)之间呈现良好的线性关系,曲线的斜率即为纯氘的校正因子 $f^0(D_2) = 12.50$ 。固定实验条件,分别在 $0, 13, 14, 20 \text{ d}$ 对氘进行了标定,由图 2 看出,4 次标定结果基本重合,它们之间的差异可能是由于室温

不同引起的。

2.2 氘气混合气体的测量

通过配气系统在室温下配制成氘丰度为 1.15%，10.35%和 51.40%的 3 种氘气混合气样品(高分辨质谱测量结果)。表 1 为不同取样压力下，TCD 对氘丰度为 10.35%样品气的测量结果，进样管体积为 2 mL。从表 1 可看出，当取样压力大于 4 kPa 时，TCD 测量值(没有特别说明，均指由(1)式等号右边第 1 项计算所得值)与质谱(MS)测量值之间的最大偏差为 0.45%，测量结果具有较好的准确性和重复性。受所用压力传感器精度和热导检测器灵敏度的限制，当压力低于 4 kPa 时，随取样压力下降，TCD 测量值与 MS 测量值之间的偏差增大，测量结果的准确性变差。所以采用本实验装置测量氘气混合物中氘丰度

时，取样压力以大于 4 kPa 为宜。图 3 是氘丰度为 10.35%样品气的峰形图，从图 3 可以看出，峰高和峰面积随进样压力的减小而减小，TCD 分析氘气混合气的时间间隔小于 30 s。

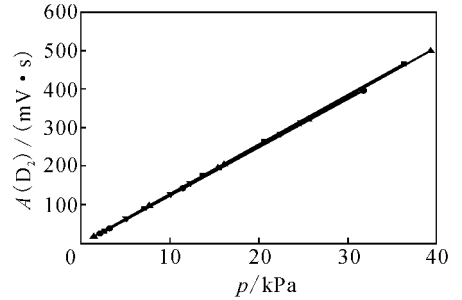


图 2 氘气的校正曲线

Fig. 2 Calibration curves of D_2

$t, d: \blacktriangledown$ —0, \blacksquare —13, \blacktriangle —14, \bullet —20

表 1 不同进样压力下 TCD 的测量结果

Table 1 Measured results of the sample with different pressure using TCD

No	p/kPa	$C(D)/\%$	偏差(Deviation)/%	No	p/kPa	$C(D)/\%$	偏差(Deviation)/%
1	42.122	9.90	0.45	7	4.794	9.96	0.39
2	30.710	9.99	0.36	8	3.692	9.83	0.52
3	25.073	9.92	0.43	9	1.472	9.62	0.73
4	19.849	9.93	0.42	10	1.204	9.62	0.73
5	12.803	9.93	0.42	11	0.513	9.49	0.86
6	11.568	9.92	0.43	12	0.506	9.37	0.98

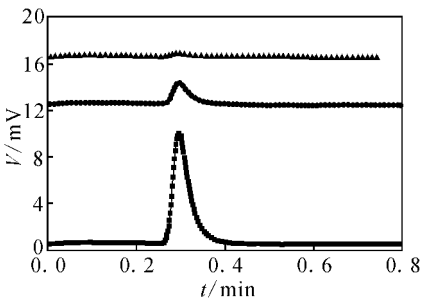


图 3 不同进样压力下氘丰度为 10.35%的样品气峰形图

Fig. 3 Chromatograms for H_2 -10.35% D_2 mixture with the different sample pressure

$p, Pa: \blacktriangle$ —513, \bullet —3 692, \blacksquare —19 849

进样压力大于 4 kPa 时，采用 TCD 对不同氘丰度的样品进行了测量，结果列于表 2。从表 2 可看出，TCD 测量值与 MS 测量值间的最大偏差

小于 0.8%。最大偏差出现在氘丰度为 51.40%氘气混合气的测量结果上，这可能与该混合样品中的 HD 丰度较高有关(若达到交换反应平衡，则按 25 °C 交换反应平衡常数计算的 HD 丰度为 47.45%)。显然，测量结果的相对偏差随氘丰度的增加而减小，当氘丰度为 51.40%时，相对偏差为 1.52%。

表 2 TCD 对不同氘丰度样品的测量结果

Table 2 Measured results of the sample with various deuterium concentration using TCD

No	$C(D)/\%$		偏差(Deviation)/%	相对偏差(Relative deviation)/%
	MS	TCD		
1	1.15	1.04	0.11	9.57
2	10.35	9.93	0.42	4.06
3	51.40	50.62	0.78	1.52

2.3 加热催化后氘氙混合气的测量

为得到 HD 含量不同的氘氙混合气样品,首先让钨柱在室温吸附一定量的氘氙混合气,然后加热赶出,并收集不同时间内流出的气体,分别做 TCD 分析和高分辨质谱(MAT271)分析,其中同一种样品的 TCD 分析在不同压力下进行了 2 次,所得结果列于表 3。

根据 MS 测量的 D_2 和 HD 丰度值(表中分别以 MS- D_2 和 MS-HD 标记)及已求得的 $f^0(D_2)$ 值,利用(1)式可计算得出 α 值。由 $\alpha = f^0(HD)/f^0(D_2)$ 求得 $f^0(HD)$,结果列于表 4。已有文献^[4]表明,在热导检测器上,物质的相对校正因子与热导池的结构、敏感元件特性和检测条件等无关,只和标准物质及载气的性质有关。因此,本实验以纯氙为标准物、氘气作载气时得到的 HD 在热导检测器上的相对校正因子($\alpha=0.545$)具有通用性。所以,在 TCD 测量氢同位素中,当 $\alpha=1/2$ 的条件不满足时所引入的修正项应为 $\Delta = 0.045 \cdot p(HD)/p$ 。显然,误差 Δ 与氘氙混合气

体中的 HD 丰度($p(HD)/p$)有关。

对于在室温配制的氘氙混合样品,在测量时间内远未达到 $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ 交换平衡,其中的 HD 含量很少。如由纯氘和纯氙在不锈钢容器中配制的氘丰度为 51.40% 的氘氙混合气样品在室温放置较长时间后(>72 h),采用高分辨质谱测量的结果表明,其中 HD 丰度仅为 0.3%,远远小于按室温平衡常数(25 °C 为 3.26)^[6] 计算的 HD 丰度值 47.45%。可见,由于 HD 含量很少,采用式(1)等号右边第 1 项计算即可获得较准确的结果。

在只选(1)式中第(1)项的情况下,所测氘丰度 $C(D)$ 的相对误差主要由面积积分误差、压强测量误差以及纯氘校正因子的计算误差 3 项组成,根据误差传递公式, $C(D)$ 的相对误差:

$$\begin{aligned} \Delta C(D)/C(D) &= \Delta A/A + \Delta p/p + \\ \Delta f^0(D_2)/f^0(D_2) &= \Delta A/A + \Delta p/p + \\ (\Delta A/A + \Delta p/p) &= 0.01\% + 0.075\% + \\ (0.01\% + 0.075\%) &= 0.17\% \end{aligned}$$

表 3 TCD 和 MS 测量结果的比较

Table 3 Comparison of the results obtained by TCD and MS

No	p/kPa	$A/(\mu V \cdot s)$	$C(D)/\%$		
			TCD	MS	TCD 修正值 (Correction TCD)
1	52.039	456 107	70.15	68.50	68.14
	6.334	55 733	70.43	68.50	68.43
2	62.805	430 767	54.89	53.25	52.54
	7.723	53 311	55.25	53.25	52.90
3	28.013	98 410	28.12	26.30	26.18
	3.542	12 426	28.08	26.30	26.14
4	10.045	18 857	15.02	13.90	13.78
	9.764	18 038	14.78	13.90	13.56
5	60.942	97 295	12.78	11.75	11.69
	8.281	13 165	12.72	11.75	11.64

表 4 MS 测量的样品气中 D_2 和 HD 丰度值及据此计算的 $f^0(HD)$ 和 α 值

Table 4 Measured results of D_2 and HD in the sample by MS and the calculated values of $f^0(HD)$ and α

No	$C(D)/\%$	$C(HD)/\%$	$C(D_2)/\%$	α	$f^0(HD)$
1	68.50	40.20	48.40	0.540	6.76
	68.50	40.20	48.40	0.547	6.85
2	53.25	45.90	30.30	0.534	6.69
	53.25	45.90	30.30	0.542	6.79
3	26.30	34.80	8.90	0.552	6.90
	26.30	34.80	8.90	0.551	6.89
4	13.90	23.00	2.40	0.548	6.86
	13.90	23.00	2.40	0.538	6.73
5	11.75	20.10	1.70	0.551	6.89
	11.75	20.10	1.70	0.548	6.85
--	--	--	--	(0.545)	(6.82)

注(Note): 括号中数值为平均值(The data in parentheses are the average)

经钨柱加热催化后,交换反应很快达到平衡^[6],流出气体中的 HD 丰度较高,因此测量误差增大。但根据平衡常数可知,不论氘丰度如何,样品中 HD 丰度总小于 50%。因此,TCD 分析氘氘混合物误差范围为 $0.000 < \Delta < 0.025$ 。绝对误差随氘丰度增加先增加后降低,在氘丰度为 50% 时达到最大(此时被测样品中 HD 丰度最高)。

当氘丰度在 1%~99% 变化时,修正项引起的相对误差范围在 0.09%~8.89% 之间(假设交换反应达到平衡,由室温平衡常数计算可得 HD 丰度值及修正项 Δ 值,据此可计算修正项引起的相对误差 $\Delta C(D)$),相对误差随氘丰度增加而降低。当被测样品中 HD 丰度较高时,则必须对测量结果进行修正。

对于已经达到交换平衡的样品,利用 TCD 测量的氘丰度,可通过平衡常数计算出其中的 HD 丰度,从而获得误差值 Δ ,并以此为依据对测量结果进行修正。TCD 测量值、修正值和 MS 测量值之间的比较示于表 3 和图 4。从图 4 可看出,TCD 修正值与 MS 测量值非常吻合,两者的最大相对偏差(即(TCD 修正值-MS 测量值)/MS 测量值)小于 2.5%(平均相对偏差为 0.8%),最大相对偏差的形成原因可能与 TCD 测量过程中产生的随机误差有关。

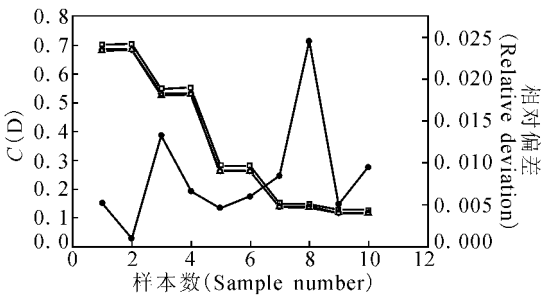


图 4 TCD 测量值、修正值和 MS 测量值的比较

Fig. 4 Comparison of measured value and correction value by TCD, and measured value by MS

□——TCD, ○——MS,

△——TCD 修正值(Correction value by TCD),

●——相对偏差(Relative deviation)

对于非平衡态下氘氘混合气,纯氘和纯氘混合后会反应生成 HD 气体,HD 的含量将会随着温度和时间的改变而改变。这包括 2 种情况,一

种是室温时在不锈钢容器中配制的氘氘混合气,如前所述,这种混合气达到平衡的时间很长,在室温长时间放置后,其中的 HD 含量很低,采用式(1)等号右边第 1 项计算氘丰度值可以获得较准确的结果,其绝对误差一般小于 2.5×10^{-4} (氘氘混合气体中 HD 含量按小于 0.5% 计)。另一种情况是氘氘混合物中,HD 丰度较高,但未达到平衡,这时,可考虑在热导检测器前加入催化反应器,以使进入热导池检测器的 H_2 , D_2 和 HD 达到反应平衡。当达到反应平衡后,采用 TCD 测量上述气体并经校正后即可获得较准确的结果。

3 结 论

本工作以高纯氘作载气,对 TCD 在线分析氘同位素进行了实验研究。结果表明,在载气压强 0.20 MPa, TCD 温度 70 °C, 桥电流 180 mA, 柱温 50 °C 的检测条件下, TCD 分析氘氘混合物的时间间隔小于 30 s, 测量结果的误差与氘氘混合气体中的 HD 丰度成正比, 误差范围为 0.000~0.025。对测量结果进行修正后, 可以使用 TCD 对氘氘混合物中的氘丰度进行快速在线分析。

参考文献:

- [1] Glugla M, Murdoch D K, Antipenkov A, et al. ITER Fuel Cycle R&D: Consequences for the Design[J]. Fusion Eng Des, 2006, 81: 733-744.
- [2] Lu Guangda, Jiang Guoqiang, Shen Cansheng. An Experiment Investigation for Hydrogen and Deuterium Separation by Thermal Cycling Absorption Process [J]. Fusion Sci Technol, 1995, 28: 672-675.
- [3] Fukada S, Mohamad S B, Fujiwara H, et al. Hydrogen Isotope Enrichment Using Multi-Column Palladium Bed[J]. Fusion Sci Technol, 2002, 41: 1 082-1 086.
- [4] 金鑫荣. 气相色谱法[M]. 北京: 高等教育出版社, 1987: 239.
- [5] Fukada S, Fuchinoue K, Nishikawa M. Isotope Separation Factor and Isotopic Exchange Rate Between Hydrogen and Deuterium of Palladium[J]. J Nucl Mater, 1995, 226: 311-318.
- [6] Moddeman W E, Ellefson R E, Dylla H F. Hydrogen Isotope Analysis by Quadrupole Mass Spectrometry[J]. J Vac Sci Technol, 1981, 18(3): 1 062-1 067.