

文章编号: 0254- 5357(2001)03- 0179- 04

氢同位素分析样品制备新方法

唐富荣^{1,2}, 李月芳², 文启彬³, 姚檀栋²

(1. 中国空间技术研究院兰州物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰芯与寒区环境开放研究实验室, 甘肃 兰州 730000;

3. 中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 发展了氢同位素分析新方法——石墨还原法, 其分析精度达到 1.5‰, 优于常规的金属还原法。通过多次改进, 设计了简单而可靠的氢气制备系统及反应管。经反复试验, 确定了石墨还原法的最佳反应条件为反应时间 10 min, 反应温度 1050℃。将石墨还原法与传统的金属锌还原法进行了对比实验, 两种方法对多个水样的测量结果保持在误差范围内, 进一步确立了石墨还原法的可靠性。

关键词: 石墨还原法; 氢; 同位素; 氢气制备

中图分类号: O611.7 **文献标识码:** A

氢同位素地球化学研究已经遍及许多研究领域, 在研究地球水圈的循环、古气候演变、岩石形成机理、有机能源、自然生态环境以至于宇宙演变过程等方面, 氢同位素地球化学均发挥了重要作用。氢同位素地球化学研究发展至今, 已经有许多氢同位素分析技术, 如冰点法、折射率法、电阻率法、热导率法、红外光谱法、中子热能谱法、气相色谱法、核磁共振法、化学离子化质谱法等, 但现今用得最多的仍然是气体同位素质谱法, 且被认为是精确测定氢同位素比值最理想的分析技术, 而这项技术的关键就是氢气样品的制备^[1]。对于各种含氢有机物如石油、天然气、植物、土壤有机质等的氢同位素分析, 都是先经过一套燃烧系统将氢全部转化为水^[1,2], 所以将水中的氢置换成氢气就成为氢同位素分析技术的关键。目前由水制备氢气的方法也比较多, 综合起来有^[1]: 金属还原法, 如 Zn、U、Mg、W 等; 氢化物还原法, 如 CaH₂、LiAlH₄ 等; 碳还原法, 如人造金刚石、石墨; 另外还有一种是 H₂O-H₂ 平衡法, 或称同位素交换法。虽然金属还原法和同位素交换法在国内已有一定发展, 但碳还原法一直是国内氢同位素分析技术的一项空白。国外

的几家同位素实验室所建立的碳还原法的氢气制备系统虽然分析精度较高(1.1‰), 但系统比较复杂, 而且每个气样的制备时间很长(约 1~2 h)^[3~5], 因此建立一套简单高效的碳还原法的氢气制备系统显得尤为重要。

1 实验装置与实验流程

本文中用于氢同位素分析的质谱仪器是 Finnigan 公司的 MAT 251 质谱仪, 石墨还原法制备氢气的实验装置如图 1 所示, 实验流程比较简单。首先是水样的收集, 然后是还原反应, 最后送质谱仪测量。具体操作步骤如下:

①去气。先将装有 20 g 左右石墨的反应管套在收样系统磨口处, 并将反应管阀门打开使之与真空管线连通, 且使三通活塞处于三通位置。打开机械泵抽真空, 几分钟后将冷阱置于液氮杯中。需要特别指出的是, 石墨具有一定的吸附水及其他气体的能力, 在去气的同时必须将反应管置于 400℃左右的加热炉中, 以使石墨去气完全, 减少大气水汽对实验结果的影响。

②收集水样。当真空度达到 2.5 Pa 左右时,

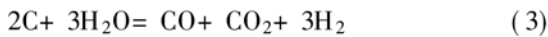
收稿日期: 2000-11-06; 修订日期: 2001-03-22

基金项目: 国家自然科学基金(49801004); 国家重点基础研究发展规划(998040800)

作者简介: 唐富荣(1969-), 男, 湖南省邵阳市人, 助理研究员, 从事质谱分析技术及应用研究工作。

旋转三通活塞使收样口和真空规连通而与冷阱隔离,撤除反应管加热炉,代之以液氮冷阱做好收集水样的准备。用5 μL 微量注射器取2~3 μL 水样从进样口快速注射。约3 min 后水样被全部收集到浸在液氮中的反应管内。关闭反应管阀门并从真空管线上取下。

③还原反应。将收集有水样的反应管置于1000 ℃左右的加热炉中,注意反应管的上部活塞部分不要置于炉体内。石墨与水在高温环境下发生如下化学反应:



约10 min 后反应完全。

④质谱测量。从加热炉中取出反应管并连接到质谱仪进样管线。为使氢气样品纯化(尽管CO和CO₂对氢同位素测量影响甚微,因为其质量数相差甚远),在质谱仪进样管线上加装一个内置硅胶的液氮冷阱,这样可以除去混合气样中的CO和CO₂,而且硅胶不会吸附氢气^[6,7],所以能纯化氢气而不会产生氢同位素分馏,得到理想的分析结果。

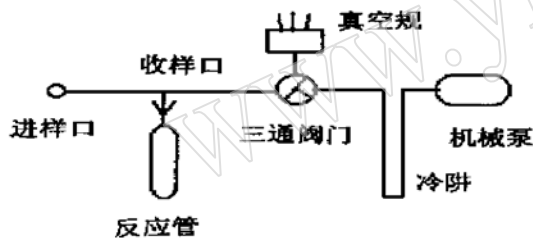


图1 水样收集系统示意图

Fig. 1 Diagram of water sample collection system

2 反应管设计

由于石墨与水的反应需在1000 ℃以上的高温环境下进行,因此对反应管的要求比较特殊,在整个试验过程中,反应管的设计占有重要地位。笔者曾设计过三种不同的反应管,根据多次反复试验,最终选定了比较理想的反应管(如图2所示)。它由三部分组成:上部是德国进口无油脂玻璃活塞,这种活塞采用耐高温的硅胶环密封,其高温密封性能优于用真空油脂密封的普通活塞;中部是玻璃-石英过渡接头,用于连接上部玻璃管和下部石英管;下部选用进口优质石英管,除了耐高温外,另一个显著的优点就是能防止氢气分子从管壁渗透出来造成氢同位素分馏,而不致影响分析结果的准确

度。这种优良的反应管设计是试验成功的关键因素之一。

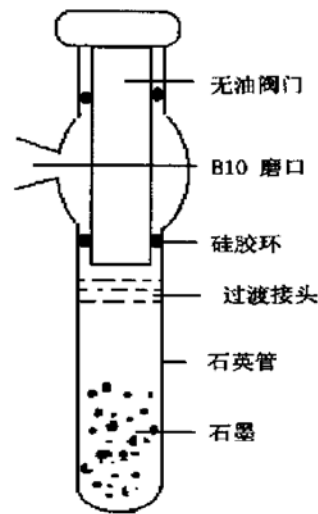


图2 反应管示意图

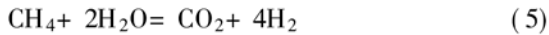
Fig. 2 Diagram of reaction tube

3 结果与讨论

3.1 反应条件试验

在不同反应时间和不同反应温度下,对氢同位素分析工作标准“兰州标准水”进行了多次测量。MAT 251 质谱仪采用双路进样系统。在试验过程中,一路以V-SMOW制备的氢气作为标准气,另一路以“兰州标准水”制备的氢气作为样品气。表1列出了相同反应时间不同反应温度下和相同反应温度不同反应时间下对同一样品“兰州标准水”的氢同位素比值测量结果。可以看出,在相同反应时间下,不同反应温度所测定的结果相差很大。温度偏低时,短时间(10 min)内水难以反应完全,而¹H 优先于²H 被置换出来,致使测量结果偏轻;温度偏高时,由于硅胶环的密封性能变差以及石英管壁的防渗透性能变差,使得氢气分子发生泄漏,而由于分子尺度的不同使¹H¹H 分子比¹H²H 分子更容易泄漏,致使测量结果偏重。还可以看出,在相同反应温度下,不同反应时间所测定的结果相差也很大。反应时间过短,水反应不完全使测量结果偏轻;反应时间过长时测量结果偏重,可能是由于硅胶环长时间置于高温环境下时逐渐失去弹性,致使其密封性能变差而引起氢气逃逸,故测量结果偏重。

值得注意的是,在石墨与水的化学反应体系中,还同时存在另外两个重要的化学反应:



尤其是在存在催化剂的条件下, 反应(4)将不可忽略, 但在无催化剂的条件下反应(4)将很弱, 特别是在 1000 °C 以上的高温环境中, 反应(5)的存在大大削弱了 CH₄ 的生成。虽然如此, CH₄ 的存在将对氢同位素组成测定结果产生很大影响, 因此必须严格控制好反应条件。

表 1 “兰州标准水”的氢同位素组成测量结果^①

Table 1 The determined δD values of Lanzhou water with different reaction conditions

<i>t</i> 反应 / min	<i>T</i> 反应 / °C	δD _{V-SNOW} / ‰	<i>T</i> 反应 / °C	<i>t</i> 反应 / min	δD _{V-SNOW} / ‰
10	950	-151	1050	5	-101
10	970	-120	1050	8	-84.3
10	1000	-91.1	1050	10	-85.1
10	1030	-83.7	1050	12	-83.7
10	1050	-85.1	1050	15	-84.5
10	1070	-84.3	1050	20	-70.0
10	1100	-79.1	1050	30	-20.0
10	1150	-22.9	1050	60	-17.9
10	1200	+18.9			

①“兰州标准水”氢同位素组成的原标定值为 -84.5 ‰。

表 2 最佳反应条件下样品氢同位素组成的测定结果

Table 2 The determined δD values of samples under optimal reaction conditions

样品名称 samples	δD _{V-SNOW} / ‰							平均值 mean	σ / ‰
	标定值 original values	分次测定值 determined values							
兰州标准水	-84.5	-82.6	-85.6	-82.6	-86.0	-84.5	-83.7	-84.3	1.5
		-83.0	-84.3	-84.9	-85.8	-86.2	-82.1		
香泉温泉水	-55.6	-54.8	-55.9	-55.2	-57.0	-56.8	-53.8	-55.4	1.3
		-54.9	-53.8	-55.6	-54.1	-55.4	-57.5		

3.3 测量结果校正

为进一步确定石墨还原法的可靠性, 将石墨还原法与金属锌还原法进行了对比。用两种方法同时对多个水样进行了氢同位素测定, 并且为了排除实验室大气水污染水样的可能, 选用了部分 0~300 m 深度的海水(与“兰州标准水”的氢同位素组成差别较大)进行了实验, 测量结果示于图 3, 并得到校正方程

$$\delta\text{D}_{\text{锌}} = 0.995 \times \delta\text{D}_{\text{石墨}} - 0.48$$

可以看出, 在误差范围内石墨还原法与金属锌还原法所测得的结果一致。需要特别指出的是, 上述校正方程受诸多因素的影响, 如反应管、水样收集系统、反应条件、操作人员等, 改变任何影响因素将可能得到不同的校正方程^[3]。所以, 不同的实

从实验结果可以看出反应温度须控制在 1000 ~ 1100 °C, 反应时间须控制在 8~15 min, 其最佳反应温度是 1050 °C 左右, 最佳反应时间是 10 min 左右。

3.2 测量精度与准确度

对工作标准水“兰州标准水”和样品“香泉温泉水”在最佳反应条件下进行了多次氢同位素比值测定, 以检验石墨还原法的测量精度和准确度。表 2 列出了实验结果。“兰州标准水”的平均 δD 值为 -84.3 ‰, 与原标定值仅相差 0.2 ‰, 12 次重复测量的标准偏差 σ 为 1.5 ‰, 也优于通常的氢同位素分析精度(标准偏差通常为 2 ‰, 如锌还原法、轴还原法、同位素交换法等)。“香泉温泉水”的 δD 平均测量值为 -55.4 ‰, 与其原标定值也只相差 0.2 ‰, 12 次重复测量的标准偏差 σ 为 1.3 ‰。由此可以看出石墨还原法对氢同位素组成的测定无论从分析精度还是从准确度上考虑都达到了目前地球化学分析技术的要求。

实验室应通过反复试验得出自己特有的校正方程, 以期获得更可靠的氢同位素数据。

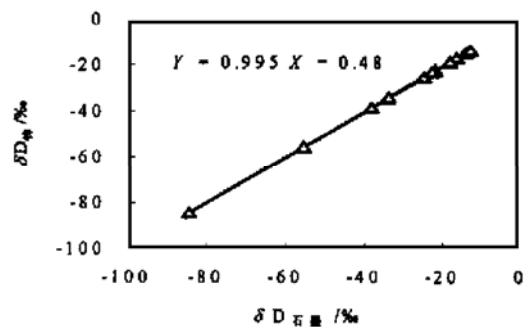


图 3 石墨还原法与金属锌还原法的比较

Fig. 3 Comparison of δD values determined by graphite reduction method with values by zinc reduction method

另外,石墨还原法的副产物 CO_2 和 CO 经过与 H_2 的分离后,通过一个高压放电管使 CO 转化为 CO_2 和 C ,收集 CO_2 可以用来测定水的氧同位素组成^[4~6,8],这样可以大大提高工作效率。

致谢:本文在实验过程中得到气体地球化学国家重点实验室孙明亮研究员、李立武副研究员和杨辉工程师的悉心指导,在此表示衷心感谢。

4 参考文献

- [1] Wong Wilian W, Klein Peter D. A Review of the Preparation of Biological Samples for Mass Spectrometric Measurements of Hydrogen 2/Hydrogen 1 and Oxygen 18/Oxygen 16 Isotope Ratios[J]. *Mass Spectrometry Reviews*. 1986, 5: 313—342.
- [2] 申岐祥,文启彬.有机碳、氢同位素分析[A].见:中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放研究实验室年报(1987)[M].兰州:甘肃科学技术出版社,1988. 208—216.
- [3] Motz J E, Edwards T W D, Buhay W M. Use of Nickel-Tube Pyrolysis for Hydrogen Isotope Analysis of Water and Other Compounds[J]. *Chemical Geology*. 1997, 140: 145—149.
- [4] Edwards T W D, Buhay W M, Eglod R J, et al. An Improved Nickel-Tube Pyrolysis Method for Oxygen Isotope Analysis of Organic Matter and Water[J]. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*. 1994, 114: 179—183.
- [5] Gray John, Yonge Charles, Thompson Peter. Simultaneous Determination of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H in Compounds Containing C, H and O [J]. *Int J Appl Radiat Isot*. 1984, 35: 525—530.
- [6] Ferhi A, Bariac T. An Integrated Method for Isotopic Analysis of Oxygen from Organic Compounds, Air Water Vapor and Leaf Water[J]. *Int J Appl Radiat Isot*. 1983, 34: 1451—1457.
- [7] Bariac T, Jusserand C, Letolle R. A Routine Method for ^{18}O Analysis of Water Vapor[J]. *Int J Appl Radiat Isot*. 1982, 33: 1365—1368.
- [8] Thompson Peter, Gray John. Determination of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Ratios in Compounds Containing C, H and O [J]. *Int J Appl Radiat Isot*. 1997, 38: 411—415.

A New Sample Preparation Method for Hydrogen Isotope Analysis

TANG Fu-rong^{1,2}, LI Yue-fang², WEN Qi-bin³, YAO Tan-dong²

(1. Lanzhou Institute of Physics, Chinese Academy of Space Technology, Lanzhou 730000, China;

2. Laboratory of Icecore and Cold Regions Environment, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, CAS, Lanzhou 730000, China;

3. State Key Laboratory of Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, CAS, Lanzhou 730000, China)

Abstract: A new sample preparation method with graphite reduction for hydrogen isotope analysis in natural water is developed. A system with simple and reliable hydrogen generator and reaction vessel was designed. The experimental results show that the optimized reaction time and temperature are 10 minutes and 1 050 °C respectively. The comparison of this method with zinc reduction method was made by hydrogen isotope analysis in water samples. The results from two methods are in agreement. The new method gives a precision of 1.5‰ (σ), which is better than commonly used zinc reduction method (2‰ σ). The short reaction time (10 min) of the new method suggests a very high efficiency and the simplified reaction vessel allows a wide application.

Key words: graphite reduction method; hydrogen; isotope; preparation of hydrogen