

超轻水中氘含量的气相色谱分析

李 猷, 陈汉文

(上海化工研究院, 上海 200062)

摘要: 通过实验研究建立了测定超轻水中氘含量的气相色谱分析方法。用金属镁在 500 °C 高温下将超轻水分解为气体, 然后在常温下以高纯 H₂ 为载气, 5A 分子筛作为色谱柱, 进行超轻水中氘含量的检测。用金属镁法分解水样, 避免了传统铀法可能带来的放射性危险, 且同位素效应远小于金属锌法。采用色谱在常温下检测氢气中氘的含量, 也克服了普遍采用液氮低温法操作复杂, 且 H₂、HD 和 D₂ 的校正因子难以测定的缺点。研究结果表明, 以极低重水标准样绘制的 HD 峰面积与对应氘含量的标准曲线能反向延长到天然丰度以下, 能用于不同氘含量的超轻水样品检测。该分析方法精密度高, 同一样品经多次分解进样, 检测的相对标准偏差 < 5%, 在 3 个添加水平下的回收率为 96.6%~99.9%, 合成相对不确定度为 0.166。测量结果精密度和准确度较高, 完全能满足超轻水生产过程中氘含量定量分析的要求。

关键词: 超轻水; 气相色谱; 氘

中图分类号: R817 文献标志码: A 文章编号: 1000-7512(2010)03--

Determination of Deuterium Content of Deuterium Depleted Water By Gas Chromatography

LI You, CHEN Han-wen

(Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China)

Abstract: An applicable deuterium analysis method of Deuterium depleted water was experimentally studied by used H₂ carrier and the chromatogram columniation with 5A molecular sieve at natural temperature after decompounding the Deuterium Depleted Water by magnesium at 500 °C. Decompounding the water using the magnesium instead of Uranium can avoid the radioactive danger and the isotope effect was smaller than zinc. Determination by chromatograph at natural temperature can overcome the operation complexity at liquid nitrogen and the difficulty of determining the emend factor of the H₂, HD, D₂. The results showed that standard curved using standard sample of super low heavy water can reversely extend to below the natural deuterium abundance, deuterium content of Deuterium Depleted Water can be calculated. The relative standard deviation of the method < 5%, recovery rate with Added Specimen with three addition level was 96.6%~99.9%, the combined relative

uncertainty was 0.166. It can meet the need of quantitative analysis during the Deuterium Depleted Water manufacturing.

Key words: Deuterium depleted water; Gas Chromatography; Deuterium

超轻水又称低氘水、贫氘水或无氘水。超轻水中的氘含量低于天然水,是近年国外核医学领域涌现的稳定同位素高科技新产品。它主要用于防治疾病和保健身体^[1],特别是在防治癌症方面有较好的功效^[2-3]。此外还用于制备各种保健饮料、功能饮料和酒饮料,制备各种药剂、兽医药、化妆品^[4-5]等。

超轻水中氘含量极低,其原子百分含量在0~0.015%之间,不同氘含量的超轻水具有不同的功效和售价,故检测和分析超轻水中的氘含量尤为重要。分析氢同位素的方法很多,气相色谱法是其中最有效的方法之一^[6]。与其他方法相比,气相色谱法无需对水样进行纯化,且所用仪器设备相对便宜,操作维修简便,具有分析费用低、分析结果精确^[7]等优势。气相色谱分析氢中的氘含量一般有两种方式:液氮低温法^[8]和常温法。液氮低温法是保持柱温在-196℃,用He做载气,在一定的分离条件下,色谱能完全分离H₂、HD和D₂,但需要分别确定H₂、HD和D₂的校正因子^[9]。由于很难得到标准氢氘混合气体,故确定H₂和D₂的校正因子也存在一定困难。尤其是HD峰的校正因子,其值并不固定,与样品中的HD含量有关^[10],因此造成的误差较大。常温法直接用H₂做载气,一般应用于天然丰度和高于95%氘含量的测定,具有较高的精确度^[11]。

超轻水中由于氘含量很低,氘主要以HD的形式存在,水样分解后的气体进样用气相色谱分析。若以高纯H₂为载气,可以分离HD峰,HD峰面积正比于组分的浓度。由于超轻水是稳定同位素领域的一个新概念,目前还没有超轻水的标准样品,无法做出超轻水中氘含量对应的标准曲线,本工作尝试通过制作极低含量重水中氘含量与HD峰面积对应的标准曲线,并将曲线外推到天然丰度以下,进而通过计算确定超轻水样品中氘的含量。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

GC8800H气相色谱仪;热导检测器,HL-

3000色谱工作站,上海科创色谱仪器有限公司;高性能5A分子筛填充柱 $\phi 3\text{ mm} \times 2\text{ m}$;大连中汇达科学仪器有限公司;重水;D含量 $\geq 99.9\%$,北京崇熙科技孵化器有限公司;镁带;纯度 $\geq 99.0\%$,国药集团化学试剂有限公司。H₂:纯度 $\geq 99.99\%$,上海化工研究院。

1.2 实验方法

1.2.1 水样转化 有多种方法可以将水样转化为氢气^[12],如氢化钙法、铀屑法、锌粉法和镁粉法等。氢化钙法所得到的气样氘浓度与原水样的氘浓度差别较大;锌粉法的动力学同位素效应较大^[13];铀屑在高温下与水汽反应,生成的氧化物粉末容易播散,造成放射性污染^[13],金属镁分解水的氢同位素动力学分馏效应小,故本实验采用镁作为还原剂将水样转化为H₂。

将系统抽真空,反应管加热到500℃,用注射器在反应管底部注入0.1 mL水样,调节反应管底部缠绕电热丝的加热电压,使水样缓慢蒸发,气体收集于样品气袋中。

水样转化时应注意消除同位素效应的影响,H₂O和HDO与镁反应的速度不同, $K_{\text{H}_2\text{O}} > K_{\text{HDO}}$,反应过程中先后收集的气体样品中氘含量不一样,当水的分解分数 f 为0.99时,氢气和水中同位素组成的相对误差为0.2%^[14],因此在水样转化过程中必须尽量让水样完全分解,否则氢中氘含量将偏低。

1.2.2 气体的进样 将收集气体的气袋从转化装置中取出,用进样针从气袋中抽取1 mL气体进行色谱进样检测,记录HD峰的峰面积,出现倒峰的将峰反转积分,此时的峰面积为负值。每个气体样品重复测量5次,取5次测量结果的平均值。

由于超轻水中氘含量极低,小于0.015%,HD峰要有较高的响应值必须加大进样量,而所用高灵敏度的色谱仪减少了对进样量的要求。实验结果表明,1 mL进样量能兼顾上述两方面的要求,故采用由进样针每次从收集的气袋中直接抽取1 mL气体进样,取代了过去采用真空系统四通阀连续进样的复杂进样装置,大幅降低了样品消耗量,节省了分析时间。

1.3 分析条件

要使样品中的 HD 峰与杂质 O_2 与 N_2 等完全分离,且峰形对称,需要对色谱仪的分析条件进行优化。通过各种条件实验,选定气相色谱仪的分析条件如下:载气流速 20 mL/min、柱温 40 $^{\circ}C$ 、检测器温度 50 $^{\circ}C$ 、电流 100 mA。

1.4 标准曲线的绘制

用天然丰度的去离子水和 99.9% 的重水配置标准样品,去离子水经质谱检测,其氘含量的原子百分比为 0.015 2%,用逐级稀释的方法将 99.9% 的重水准确配制成几个氘含量不同的标准样品,分别标记为 1~5 号样品,其原子百分含量分别为 0.019 6%、0.023 64%、0.028 08%、0.032 23% 和 0.036 21%。将这 5 个标准样品分别在转化装置上进行转化。完全反应后,对气袋收集的气体取样进行色谱分析,每个样品分别进样 5 次,记录每次进样后 HD 峰的响应值,取 5 次响应值的平均值与对应标准样品中的氘含量作图,便得到不同氘含量重水与 HD 峰响应值之间的标准曲线。

1.5 超轻水样品的分析

将超轻水样品在转化装置上转化为气体,然后将收集的气体进行色谱检测。按照同样的方法,记录每次进样后 HD 峰的响应值。如果 HD 峰为负峰,就将其反转后积分,这时所得峰面积为负值。每个样品分别进样 5 次,取 5 次的平均值带入标准曲线后计算超轻水中的氘含量。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

1.4 节所制得的标准曲线示于图 1。由图 1 可以看出,水中氘含量和 HD 峰面积呈现很好的线性关系,相关方程为 $y = 3.37 \times 10^4 x - 344.17$,相关系数为 0.999 6。说明用 HD 峰面积能很好地反应水中氘的含量。

2.2 超轻水样品中氘含量的分析结果

根据标准曲线测得的几个超轻水样品中氘

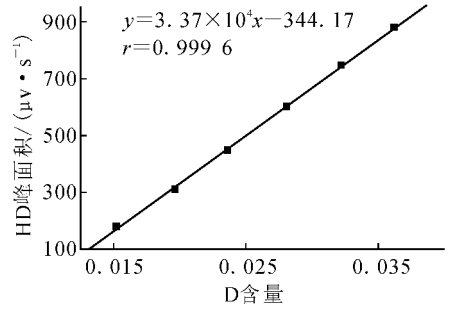


图 1 不同氘含量重水与 HD 峰面积对应的标准曲线

表 1 超轻水样品的氘含量

样品	HD 峰面积 / ($\mu V \cdot s$)					平均值	D 含量
	1	2	3	4	5		
6	98	95	95	97	88	94.6	0.013 01
7	0	0	0	0	0	0.0	0.010 20
8	-94	-91	-90	-92	-105	-94.4	0.007 41
9	-152	-148	-150	-152	-155	-151.4	0.005 72
10	-246	-255	-263	-266	-254	-256.8	0.002 59

含量列于表 1,从表 1 可以看出,负峰越大,标准曲线的反向延长线延伸得越远,超轻水中氘含量也就越低。

2.3 分析方法的精密度

取 2 号标准样品和 10 号超轻水样品进行精密度实验,每个样品在同样条件下进行 5 次转化,每次转化的气体进行色谱检测,将 HD 峰响应值代入图 1,得到氘含量后计算这 5 次转化的相对标准偏差,结果列于表 2。

从表 2 可以看出,用此方法无论分析 2 号标准样品还是 10 号超轻水样品,分别通过 5 次实验后得到的结果的相对标准偏差都小于 5%,说明该方法具有较好的精密度。

2.4 分析方法的加标回收率

取 7 号样品分别加入等量 3、4、5 号标准样品,测定其加标回收率,结果列于表 3。

表 2 分析方法的精密度实验

样品	D 含量					平均	相对标准偏差 / %
	1	2	3	4	5		
2 号标准品	0.023 70	0.023 20	0.023 44	0.023 60	0.023 75	0.023 54	0.96%
10 号超轻水样品	0.002 47	0.002 59	0.002 70	0.002 60	0.002 61	0.002 59	3.17%

表 3 超轻水样品的加标回收率

样品中 D 含量	加入量	测量值	回收率/%
0.0102	0.008 95	0.008 94	99.9
0.0102	0.011 00	0.009 49	96.6
0.0102	0.013 00	0.012 82	98.6

注:回收率=测量值/加入量×100%

从表 3 可以看出,加标回收率为 96.6%~99.9%。可见色谱法分析超轻水中氘的含量准确度较高。

2.5 本方法的不确定度分析

根据前述的分析方法,可以得出其中的不确定度来源主要包括:标准样品配置称量过程引起的不确定度 $u(W)$,标准样品氘含量的不确定度 $u(P)$,标准样品在转化和色谱进样测量过程引起的不确定度 $u(A_s)$ 以及待测样品在转化和色谱进样测量过程中引起的不确定度 $u(A)$ 。

2.3.1 标准样品配置称量过程引起的不确定度 $u(W)$

为了便于标准样品配置过程中氘含量的计算,在逐级稀释重水过程中,全部采用天平称量的方式,其不确定度来自于电子天平称量的最大允许误差 0.1 mg,按均匀分布考虑,经对 5 个标准样品的称量过程的相对不确定度的详细计算,其合成不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(w) =$$

$$\sqrt{u_{\text{rel}}^2(w_1) + u_{\text{rel}}^2(w_2) + u_{\text{rel}}^2(w_3) + u_{\text{rel}}^2(w_4) + u_{\text{rel}}^2(w_5)}$$

$$= 1.433 \times 10^{-4}$$

2.3.2 标准样品氘含量的不确定度 $u(P)$

重水标准品中氘含量为 99.9%,允许偏差为 $\pm 0.1\%$,按均匀分布考虑,其相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(P_H) = 0.001/\sqrt{3} = 5.774 \times 10^{-4}$$

去离子水中本底氘含量经质谱检测为 0.015 2,允许偏差为 $\pm 0.2\%$,按均匀分布考虑,其相对不确定度 $u_{\text{rel}}(P_w) = 0.002/\sqrt{3} = 1.155 \times 10^{-3}$ 。

标准样品氘含量的合成不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(P) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(P_H) + u_{\text{rel}}^2(P_w)} =$$

$$1.290 \times 10^{-3}$$

2.3.3 标准样品在转化和色谱进样测量过程引起的不确定度 $u(A_s)$

1) 同位素效应引入的不确定度 $u(I_s)$: 标准

水样还原过程中,由于同位素效应的影响,使氢气和水样的同位素组成相对误差为 0.2% ^[14],按均匀分布,其相对不确定度为 $u_{\text{rel}}(I_s) = 1.155 \times 10^{-3}$ 。

2) 色谱进样技术引入的不确定度 $u(A_{s1})$: 1 mL 进样针允许偏差为 0.2% ,按均匀分布,其引起的相对不确定度为 $u_{\text{rel}}(A_{s1}) = 1.155 \times 10^{-3}$ 。

3) 色谱仪峰面积积分处理引入的不确定度 $u(A_{s2})$: 气相色谱仪峰面积积分处理的最大误差为 1% ,按均匀分布,其引起的相对不确定度为: $u_{\text{rel}}(A_{s2}) = 5.773 \times 10^{-3}$ 。

4) 最小二乘法得到的回归方程 ($Y = bx + a$) 引起的不确定度 $u(x_0)$:

$$u(x_0) = \frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{N} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} = 4.232$$

$\times 10^{-6}$

$$\text{其相对不确定度为: } u_{\text{rel}}(x_0) = \frac{4.232 \times 10^{-6}}{25.9 \times 10^{-6}}$$

$= 0.163$ 。

其中 $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - bx_i - a)^2}{n-2}}$, x_0 为 10 号待测样品浓度, x_i 为标准溶液浓度, \bar{x} 为标准溶液浓度平均值, P 为待测样品测量次数, n 为测量总次数。

标准样品在转化和色谱进样测量过程引起的合成相对不确定度 $u_{\text{rel}}(A_s)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(A_s) =$$

$$\sqrt{u_{\text{rel}}^2(I_s) + u_{\text{rel}}^2(A_{s1}) + u_{\text{rel}}^2(A_{s2}) + u_{\text{rel}}^2(x_0)} =$$

$$0.163$$

2.3.4 待测样品在转化和色谱进样测量过程中引起的不确定度 $u(A)$

同理,该不确定度包括由同位素效应引入的不确定度 $u(I)$,色谱进样技术引入的不确定度 $u(A_1)$,色谱峰面积积分处理引入的不确定度 $u(A_2)$ 和样品测量重复性引入的不确定度 $u(S_0)$ 。

10 号样品测量 5 次峰面积分别为 -246, -255, -263, -266, -254, 平均值为 -256.8, 相对标准偏差为 3.08% 。样品测量重复性的相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(S_0) = 3.08 \times 10^{-2}$ 。

待测样品在转化和色谱进样测量过程中引起的合成不确定度 $u_{\text{rel}}(A)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(A) =$$

$$\sqrt{u_{\text{rel}}^2(I) + u_{\text{rel}}^2(A_1) + u_{\text{rel}}^2(A_2) + u_{\text{rel}}^2(S_0)} =$$

$$3.137 \times 10^{-2}$$

由上述各相对不确定度合成 10 号超轻水中氘含量的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(X) =$$

$$\sqrt{u_{\text{rel}}^2(\omega) + u_{\text{rel}}^2(P) + u_{\text{rel}}^2(A_s) + u_{\text{rel}}^2(A)} = 0.166。$$

从上述不确定度分析可以看出,该方法最大的不确定度是由待测样品和标准曲线的偏离所产生的,超轻水中氘含量越低,偏离标准样品平均值也越远,由回归方程引起的不确定度也越大,合成不确定度也就越大。

3 结 论

本工作将水中氢同位素含量的气相色谱分析方法应用到超轻水中氘含量的测量。由镁粉分解水样,由于水样完全分解,基本消除了同位素分馏效应,气体中的 D 与 H 的原子百分比基本能代表水中的 D 与 H 的原子百分比。氢气在常温下定体积进样色谱检测,操作简单。

采用外标法进行测量,消除了载气本底氘含量对样品测量的影响。

待测样品和标准样品在同样条件下进行转化,可以基本消除转化过程中的系统误差,制样简单;而且转化后的气体中混入的少量空气不会影响 HD 峰的测量,简化了进样方式,减少了样品的消耗量。

该分析方法的不确定度主要来自于标准曲线反向延长带来的不确定度,超轻水样品氘含量越低,偏离标准曲线越远,带来的不确定度也就越大。

采用气相色谱法测量超轻水中氘的含量,方法可靠,精密度和准确度较高,完全能满足超轻水生产过程中氘含量定量分析的要求。

参考文献:

- [1] 郭瑜,侯惠奇. 解读超轻水[J]. 食品与生活,2008,4:14-15.
- [2] Somlyai G, Laskay G, Berkenyi T, et al. The biological effects of deuterium-depleted water, a possible new tool in cancer therapy [J]. J Oncol, 1998, 30(4): 91-94.
- [3] Krisztina K, Ildiko S, Gabor S. A retrospective e-

valuation of the effects of deuterium depleted water consumption on 4 patients with brain metastases from lung cancer [J]. Survival Integrative Cancer Therapies, 2008, 7(3): 172-181.

- [4] Usui T, Seki K. Treatment of cancer, diabetes mellitus, leukemia, aplastic anemia and insomnia, treatment and prevention of severe acute respiratory syndrome (SARS), rejuvenation, activation of cell and promotion of increase of immune cell by soy sauce prepared by using deuterium-atritted water (super light water) as raw material, and method for producing the same: Japan, JP2004357678(A) [P]. 2004-12-24.
- [5] Lucia O, Mihaela S, Mihaela DP, et al. The liver, a target organ in cadmium intoxication; cadmium, calcium and magnesium liver levels in deuterium depleted water treated rats [J]. Lucrări Stiințifice Medicină Veterinară, 2009, XLII(2): 273-277.
- [6] Iwao Yasumori, Seigo Ohno. The sensitive gas chromatography of para-, orthohydrogen, hydrogen deuteride and deuterium [J]. Bulletin of The Chemical Society of Japan, 1966, 39(6): 1 302-1 306.
- [7] Arnett EM, Duggleby P McC. A rapid and simple method of deuterium determination [J]. Analytical Chemistry, 1963, 35(10): 1 420-1 424.
- [8] 周俊波,高丽萍. 高纯氘中杂质的低温气相色谱分析 [J]. 原子能科学技术, 2007, 41(3): 356-360.
- [9] Degtyareva OF, Bondareva LT. Gas-Chromatographic analysis of mixtures of hydrogen isotopes [J]. Journal of Analytical Chemistry, 2004, 59(5): 442-446.
- [10] 叶小球,秦城,桑革,等. 热导检测技术在线分析氢同位素气体 [J]. 核化学与放射化学, 2008, 30(2): 98-102.
- [11] 化工百科全书: 第三卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [12] 周锡煌. 天然水中氢同位素的色谱热导分析 [J]. 科学通报, 1982, 27(14): 863-865.
- [13] 金德秋, 张忠起. 锌还原-封管法用于微量水中氢同位素的质谱分析 [J]. 北京大学学报: 自然科学版, 1988, 24(6): 665-671.
- [14] 郑淑蕙. 稳定同位素地球化学分析 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1986.