

钛中氢同位素的热脱附谱定量分析研究

邢宇博^{1,2}, 纪富豪², 杨蕊竹², 杨振¹, 叶小球²

(1. 中山大学 中法核工程与技术学院, 广东 珠海 519082)

(2. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621908)

摘要: 通过优化钛的吸氢工艺, 成功制备了不同氢氘含量的氢/氘化钛样品; 结合 XRD 分析, 给出了钛吸氢前后的晶体结构变化。利用热脱附谱(TDS)技术, 通过标准漏孔标定质谱仪的离子流信号强度, 实现了钛中氢同位素脱附量的定量测定; TDS 法测量结果与压力-体积法测量值之间的绝对误差小于 6%。研究结果可为氢能、核能及核技术领域材料中氢同位素含量的准确测量提供有益参考。

关键词: 储氢材料; 氢同位素; 样品制备; 热脱附谱; 定量分析

中图分类号: TL627

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)03-0968-07

能源问题对人类社会的发展至关重要。在当前“碳达峰”、“碳中和”的大背景下, 聚变能^[1-2]作为一种有无限潜力的新型“清洁、安全和长期”能源备受关注^[3]。氘、氚作为氢的同位素, 是聚变能的主要燃料。钛的吸氢密度很高, 约为 9.2×10^{22} H atom/cm³; 放氢平衡压低, 可用于氘氚的安全储存^[4-5]。作为一种典型的储氢材料^[6-7], 钛在氘氚聚变中子源装置上具有储存和释放氢同位素气体等重要的用途^[8]。

氢同位素在金属钛中的含量和分布会影响钛金属的结构以及使用性能。钛中氢同位素含量的常规测定方法有压力-体积法、激光诱导击穿光谱法、称重法和热重法等^[9-13]。同这些方法相比, 热脱附谱方法(thermal desorption spectroscopy, TDS)^[14]具有响应时间短、探测效率高、多元素同时分析、所需样品量少(可低至 1 mg)等优点, 可用于材料中吸附气体的定量测量, 是研究氢同位素在材料中渗透、扩散、吸收及释放特性的一种有效方法^[15-20]。TDS 测试的基本流程为: 通过程序升温方法, 使材料中吸附的气体元素释放出来, 再经过四极质谱仪探测气体电离的离子流信号, 其与释放出来气体的原子质量数对应, 据此可通过 TDS 实验分析材料中气体的脱附动力学过程, 也可计算脱附的各气体总量。

钛这类储氢量大的材料较容易与氢同位素气体结合形成化合物, 且生成钛的氢/氘化物在环境气氛中相对稳定, 这是钛的氢/氘化物可作为中子管或聚变中子源的氘靶或氚靶的重要原因^[21]。在很多领域, 也常用

钛的氢同位素化合物作为实验室标准样品, 来标定实验室其他仪器对氢同位素的测量结果。然而, 由于钛的表面极易在空气中钝化, 吸氢量一般较难精确控制, 一旦过量吸氢, 样品会粉化, 因此, 在保持完好外观的情况下, 对于氢化钛样品的定量制备十分困难。此外, 制备的样品含量需要进行验证, 以此来作为实验室标样。

为探究钛的含氢同位素标准样品进行 TDS 定量分析能力, 本工作通过优化钛的吸氢工艺, 成功制备了不同氢氘含量的氢/氘化钛样品; 结合 XRD 对样品吸氢前后物相的测量, 证实了钛吸氢过程中晶格结构的变化; 鉴于 TDS 技术既可以区分氢、氘同位素信息, 还可以获得氢氘元素含量, 并且可揭示氢同位素原子在晶格中的占位信息, 利用课题组发展的热脱附谱(TDS)技术, 通过标准漏孔标定并校准质谱仪的离子流信号强度, 分别给出了氢氘同位素的脱附量, 实现了钛中氢同位素含量定量测定, 占位信息与 XRD 分析结果一致。研究结果为氢能、核能及核技术领域材料中氢同位素含量的准确测量提供了有益参考。

1 实验

热脱附研究中所使用的钛片样品为 Goodfellow 公司生产的 LS 506586 高纯度钛片, 其化学成分($\mu\text{g/g}$)为: Al 500, Cr 500, Cu 200, Fe 300, Mn 500, Ni 500, Si 200, V 500, 其余为 Ti, 大小为 10 mm×10 mm×0.25 mm, 钛元素纯度大于 99.6%。试验热充氢前, 首先对样品研磨抛光和洗涤预处理。此钛片表面特性较好, 并方便打

收稿日期: 2022-03-21

基金项目: 表面物理与化学重点实验室基金 (6142A02200206, WDZC202103); 广州市基础与应用基础研究项目 (202102080179)

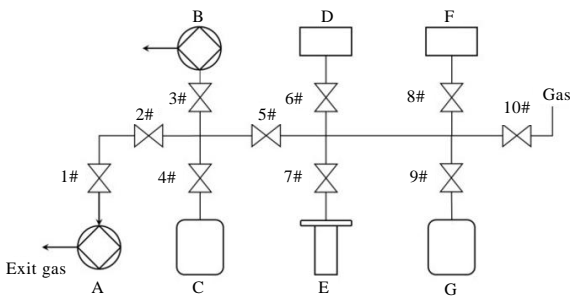
作者简介: 邢宇博, 男, 1996 年生, 博士生, 中山大学中法核工程与技术学院, 广东 珠海 519082, E-mail: xingyb3@mail2.sysu.edu.cn

磨，易于在 TDS 技术下实现定量分析测试。将样品进行研磨处理后，除去其表面上的氧化膜，之后再抛光。完成以上操作后，用丙酮，无水乙醇和去离子水分别超声清洗，清洗干净后，用氩气吹干以防氧化。

高纯度钛样品在研磨和洗涤过程中，表面会附着很多杂质，而且存在几十纳米厚的氧化层，会大大降低氢在钛表面的解离位点，从而降低钛氢反应活性，这些都抑制钛吸氢过程。因此，在含氢同位素样品制备前，首先要除去样品表面残留的气体，并破坏掉其表面的氧化层，这一过程称之为样品表面活化。一般的表面活化的方法有高温退火活化法和等离子体清洗活化法等。本研究中使用的是高温退火活化法。

退火活化和充氢试验均在表面物理与化学重点实验室的薄膜材料储氢性能测试系统上进行^[22]，其结构示意图如图 1。从系统右边管道通入气体，并通过 1#~10# 高压阀来控制气体流入方向，实现样品退火、活化及充气过程。其中 D、F 为 2 个量程不同的真空规(D 真空规量程为 10^{-3} ~ 10^3 Pa, F 真空规量程为 1 ~ 10^5 Pa), C 为储气罐，可以储存、混气及向反应器中充入气体，G 为锆钴储氘床，A 处连接干泵，B 处连接分子泵组，E 为加热样品反应器所连接的位置。样品的加热抽空退火活化对于获得吸氢前的活性表面非常重要，其具体过程为：首先在室温条件下，先后使用干泵和分子泵组，将系统内压强抽至 10^{-3} Pa，接着，在不关闭分子泵的同时，将反应器内样品加热至 650 °C，压强控制在 10^{-3} Pa，最后，将温度降至实验充氢温度，对氢同位素气体进行充注。

钛作为一种典型的储氢材料，可以很好地与氢同位素反应形成钛氢化物，钛与氢的反应为可逆反应，钛吸氢时放热，放氢时吸热，因此可以通过控制反应温度与氢压来调节反应方向。其反应的化学方程式如下：



A: dry pump; B: molecular pump; C: gasholder; D and F: vacuum gauge; E: sample heating reactor connected position; G: Zr-Co storage bed of deuterium; 1#~10#: valve

图 1 薄膜材料储氢性能测试系统结构简图

Fig.1 Diagram of thin foil hydrogen storage system



采用体积法标定管道容积，即利用已知容积的储气罐对整个反应涉及的管道进行分段标定，多次测试后取平均值。

$$PV = nRT \quad (2)$$

其中， P 为压强， V 为容积， n 为物质的量， R 为理想气体常数($8.3144 \text{ J (mol K)}^{-1}$)， T 为温度 (均为室温)。

通过标准容积的储气罐与系统管道相连接，并通过高压气阀来控制其与系统的连接，其中，储气罐体积为 V_0 ，并位于图 1 中的 C 处。在整个系统真空度达到 10^{-3} Pa 后，关闭阀门 1#、3#，然后打开阀门 10#，向其中充入稀有气体，如氩气或氦气等，再关闭阀门 10#，待真空计系数稳定后，此时 C 中压强 P_0 可通过真空计读出，并记录，关闭阀门 4#。打开阀门 1#，抽至真空，再关闭阀门 1#，这时，打开阀门 4#，使其瓶中的气体扩散到管道中，待系统压强稳定后记录为 P_1 ，视整个过程处于理想状态下，并且阀门 7#、9# 始终关闭，阀门 2#、5# 始终处于开启状态。则通过理想气体状态方程，可以得到管道的容积。设此时管路的总容积为 V_1 ，由于物质的量守恒，再根据公式(2)变形可得到公式(3)：

$$P_0V_0 = P_1(V_0 + V_1) \quad (3)$$

每次制得的纯钛片均通过玻璃刀标记好序号，然后通过高精度天平称重后，质量为 m ，放入样品袋并充入氩气作保护气，密封保存。由于钛的相对原子质量为 47.867，则其物质的量为 $n_1 = m/47.867$ 。

因此需要通过计算充入的氢同位素气体的物质的量来计算钛氢比，把这种方法称为压降法。首先规定充入的氢/氘气压强为 P_2 ，充入气体的管路和储气罐总体积为 V_2 ，关闭真空泵与系统的连接阀门，将温度升至热充反应温度，待温度稳定后，打开反应器阀门，通入气体至充气结束，此时我们把反应器降温至初始室温下，记录此时压强为 P_3 ，设存在气体连通的管路及反应器的总体积为 V_3 ，那么钛片吸入气体的物质的量 n 即为： $n = (P_2V_2 - P_3V_3)/RT$ ，由于氢同位素气体为双原子分子，则钛氢材料化学计量数之比： $N_{Ti}:N_H = n_{Ti}:2n_{H_2}$ 。

此外，如果想控制氢同位素气体总的吸入量，可以首先添加过量的气体到管道中来，再通过压降法来判断和计算某时刻吸入的气体的量，并及时关闭反应器阀门 7#，降温后，打开阀门 7#，并记录压强，再取出样品，这时降低了反应器内的少量气体对于总吸入量的影响，则同样通过上述公式来计算气体的物质的量。因为可以更好地控制气体吸入量，防止由于过量

吸氢导致样品粉化，故采用此方法进行样品制备。

使用储气罐来配置氢氖混合气体。首先连通储气罐和锆钴储氢床，打开阀门使氖气进入到储气罐中，然后关闭储气罐阀门，记录此时的管路压强，这也是氖气目前的压强。计算需要充入的氢气的压强变化量，在氢气进气口缓慢通入氢气，使系统压强增大至所需氢氖气体的总压强，停止充入氢气。

储气罐后处理。此时，等待 10 min 以上，通过分子无规则运动，氢氖气体均匀混在一起，等候真空规示数不变，此时关闭储气罐阀门。打开前级干泵阀门，先预抽管道内气体至 1 Pa 以下，再打开分子泵阀门，抽空系统内残余氢氖气体。

经过以上的步骤，氢氖混合气体制备完成。

在气体制备完成后，进行样品高温退火活化。一般的高温活化方法，会使用高压气体充入，气压会达到几十兆帕，这种高压充气活化虽然可以充分提高样品与氢反应活性，但是却会使体相材料粉化，对样品结构完整性不利。本研究中使用的是高温退火活化法，具体步骤如下：反应器清理干净后，装入钛片样品，然后封好反应器后装入储氢性能测试系统中，打开反应器与泵组之间的阀门，使气体被泵排出，真空度降至 1.0×10^{-3} Pa 以下，检验系统真空度良好。之后用稀有气体，如氩气等，冲洗管道，以免有其他气体残留。接着开始升温退火，以 10 K/min 的升温速率，升至 923 K，升温过程大约 1 h，待温度稳定后，保持退火温度 30 min，后进行快速降温。则高温退火活化操作完成。采用这种退火操作，避免了在活化过程中的样品粉化，同时由于系统的真空性能较好，避免了样品被进一步氧化和污染。待样品在反应器内完成退火活化，即可进行压降充氢(此时氢氖混合气体在储气罐中静置时间约 1 h)。

对于充入钛中的氢氖含量计算，中物院丁伟等人^[23]通过弹性反冲探测分析(elastic recoil detection, ERD)验证，在钛体系中，由于 H、D、T 相对原子质量差异较小，钛箔中氢同位素效应可以忽略，在反应器阀门关闭后，充入反应器中的滞留气体含量较少，氢氖的继续充入在降温过程中影响较小。因此，可假设制成的混合气氢氖比与固体内氢氖比一致。

为得到氢/氖化钛中，氢同位素原子在晶格中的占位信息，从而验证热脱附试验过程中原子脱附过程的合理性，以及 TDS 分析给出的氢同位素占位信息的可靠性，对热充前后样品进行了 X 射线衍射试验。研究中使用的 X 射线衍射仪为辽宁丹东浩元公司生产的 DX-2700BH 型 X 射线衍射仪，X 射线辐射光源为 Cu 靶 X 射线管，X 射线衍射谱的角度测量范围为 $5^\circ \sim$

145° 。管电压和管电流分别设置为 40 kV 和 30 mA。晶体结构的材料由原子规则排列组成的晶胞构成的，对于不同的晶体结构，X 射线在空间分布的强度和方位有所不同。使用 XRD 仪可以得到材料表面相应晶体结构信息，从而通过表面晶格畸变情况，推断出晶体结构的变化。

TDS 试验使用的是实验室自主搭建的气固反应系统，如图 2 所示，系统的初始背景真空度优于 1×10^{-6} Pa，此系统通过样品加热脱附出的气体被质谱仪采集，并输出信号至工控机，通过数据处理分析，进行定量分析操作。其中，装置 6 为加热炉，设置线性升温区间为 293~1200 K，升温速率为 10 K/min (0.1667 K/s)。实时采集温度与离子流强度信号于工控机中。

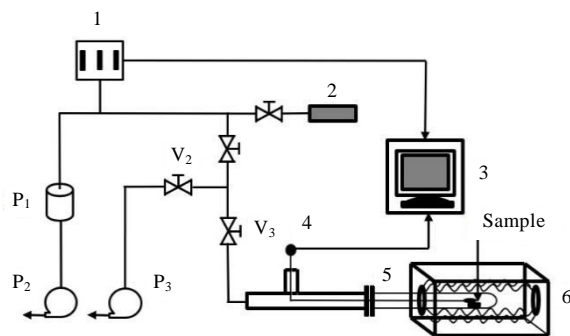
2 结果与分析

2.1 热充后氢同位素浓度

利用管道系统内部压力的变化和理想气体状态方程，Ti 样品的吸氢能力已知，热充过程将通过纯钛和氢同位素气体在 773 K 下的气固反应来实现。本研究使用薄膜储氢装置进行退火活化和充氢操作，充入氢氖比不同的氢同位素混合气体，用于热脱附定量分析技术研究，退火温度为 923 K，热充温度为 773 K。

图 3 为制成的氢(氖)化钛样品。

使用 Olympus SZ61TR 体视显微镜，拍摄了样品在充氢前后的形貌变化。图 4 为放大 300 倍后的样品表面形貌，图 4a 为未充氢的纯钛片，图 4b 为充入氢氖等量气体的钛材料。可以看出，充气前，钛表面排布紧密均匀，呈现打磨后的均一形貌，充入气体后，钛表面发生挤压和膨胀。



1: mass spectrometer; 2: full range pressure gauge (10^{-7} - 1.33×10^3 Pa); 3: industrial PC; 4: data lines; 5: sample quartz tube; 6: heating furnace; P₁: big pipe (100 mL); P₂: molecular pump; P₃: mechanical dry pump

图 2 热脱附系统结构简图

Fig.2 Diagram of TDS system



图 3 氢（氘）化钛样品
Fig.3 TiH_xD_y samples

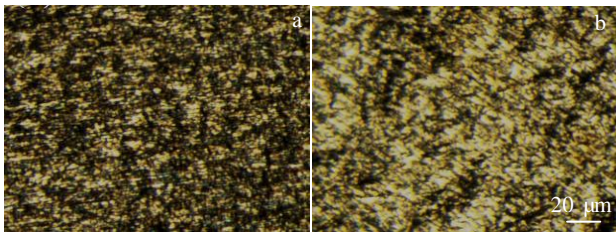


图 4 钛样品充氢前后对比
Fig.4 Comparison of Ti sample before (a) and after (b) charging the hydrogen

采用高温退火活化法，对样品进行活化后，制备了 6 组充入氢氘混合气体的钛样品，其中 1~4 组用来做氢同位素的热脱附定量分析研究，5、6 组是用来在激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)中分析痕量氢氘元素含量。根据压降法计算钛吸收的氢同位素的含量，样品中钛氢氘原子分数见表 1，同时列举了热充过程气压变化及样品用途。其中，测试系统连通反应器总容积为 248.0 mL，钛原子含量均在(50±10)%范围内。

表 1 TiH_xD_y 样品的原子分数

Table 1 Atomic composition of TiH_xD_y samples

No.	Ti content/at%	H content/at%	D content/at%	ΔP/kPa	Use
1	45.48±0.24	9.29±0.07	45.23±0.34	59.5	TDS
2	48.25±0.26	15.53±0.12	36.22±0.28	52.9	TDS
3	53.08±0.31	23.46±0.19	23.46±0.19	41.4	TDS
4	40.36±0.20	41.75±0.31	17.89±0.13	70.1	TDS
5	45.87±0.25	5.41±0.04	48.72±0.38	54.3	LIBS
6	40.99±0.21	53.11±0.40	5.90±0.04	67.5	LIBS

2.2 物相分析

通过对充氢前后的钛片进行了 XRD 测试，研究了充氢前后，钛晶体结构的变化及氢同位素原子占位信息。其中，采集的衍射角(2θ)范围为 20°~90°；采集步长为 0.04°；每步采集的时间选取为 0.1 s；最后得到充氢前纯钛片以及热充氢氘混合气体钛片表面的 XRD 图谱。这里选用的热充氢氘混合气体钛片为表 1 中的第 3 组样品，充入氢氘原子含量一致。

对比热充前后钛样品的 XRD 图谱，结合 PDF 卡片信息，发现热充前 Ti 样品的 XRD 图谱跟纯 Ti 的标准谱(PDF#44-1294, 空间群 P63/mmc(194))较为相符；样品热充后的 XRD 图谱(图 5 中紫色曲线)与 TiH_{1.5} 的标准谱(PDF#78-2216, 空间群 Fm-3m(225))较为相符，热充后的晶格尺寸增大，出现膨胀。热充入氢氘气体后，40.971°和 59.330°衍射角处出现了新的峰，分别与 TiH_{1.5} 的(200)、(220)晶面处的峰相对应，且 Ti 样品的(100)晶面对应峰(2θ=35.093°，与 TiH_{1.5} 的(111)晶面对应衍射角的位置相近)的强度明显增强，但择优取向晶面(101)(2θ=40.170°)没有发生变化，而 TiH_{1.5} 的择优取向晶面为(111)(2θ=35.285°)，说明成功充入氢氘气体，但是未达到饱和状态，有一部分晶格仍呈现为纯钛的结构，热充后样品特征衍射峰由纯钛和 TiH/D_{1.5} 衍射峰按比例叠加而成，未发生衍射峰的偏移，其晶格成分也由独立的钛单质晶格和 TiH/D_{1.5} 晶格结构组成。使用 Jade5.0 对晶格参数进行计算，由此前晶相分析可知，样品中存在一定的纯钛和 TiH/D_{1.5} 的晶相，分别计算了 Ti 晶相下和 TiH/D_{1.5} 晶相下的晶格参数，其结果列于表 2。

计算结果表明，分别把纯钛和 TiH/D_{1.5} 作为主成分，其平均晶格参数与检索选取的标准 PDF 卡片的晶格参数相比，差别不大，Ti 的晶胞为六方晶系，TiH/D_{1.5} 的晶胞结构为立方晶系。以 TiH/D_{1.5} 晶相来看，实际计算的晶格参数比标准 PDF 卡片中的数据参数略大，

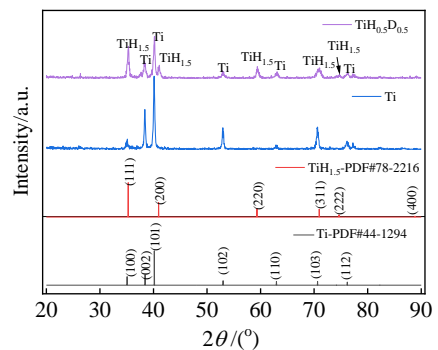


图 5 不同钛样品的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of different titanium samples

表 2 纯钛和 TiH/D_{1.5} 晶胞参数计算结果

Table 2 Calculation results of unit cell parameters of pure Ti and TiH/D_{1.5}

Crystal phase	Lattice parameter	a/×0.1 nm	b/×0.1 nm	c/×0.1 nm	α/(°)	β/(°)	γ/(°)
Ti	Powder diffraction file (PDF#44-1294)	2.9505	2.9505	4.6826	90	90	120
	Calculating result	2.9345	2.9345	4.6288	90	90	120
TiH/D _{1.5}	Powder diffraction file (PDF#78-2216)	4.4020	4.4020	4.4020	90	90	90
	Calculating result	4.4774	4.4774	4.4774	90	90	90

这是由于晶相成分不唯一，导致晶格发生畸变。以上 XRD 分析证实气体充入的可靠性，以及说明样品热充制备前后的晶格变化情况。

经过试验验证，发现氢原子的化学计量数如果超过 1.5，钛片表面会粉化，无法保持其表面完整的氢化物金属光泽，因此在样品制作时，为了保持其完整的金属氢化物特性，氢同位素原子的含量保持在 50% 左右。

2.3 TDS 分析

2.3.1 钛氢化物的典型热脱附谱

图 6 为第 2 组样品的热脱附峰图。从图中可以读出，氢脱附温度均为 805 K，这也揭示了制备的样品中，氢原子与钛原子在钛晶格中的占位基本一致。

第 2 组样品中氢原子含量比分别为 15.52% 和 36.22%，氘原子含量较多，与图中离子流信号强度对应，有较高的离子流强度峰。在这里，升温速率同为 10 K/min，在同一温度下，每组不同荷质比的信号同时采集，保证了信号积分后定量分析的准确性。根据 Rokhmanenko 的模拟研究^[14]可知，由于晶格结构的关系，且四面体和八面体的氢结合能不同，通常钛氢化物有两步分解机制，从 500 K 开始，有氢离子流信号出现，但大部分的氢同位素原子脱附行为发生在更高的温度下，根据其结果显示，在氢钛比超过 2:1 后，才会有 2 个明显脱附峰产生。这里充入的氢同位素原子量远远未达到饱和状态，因此，只有 1 个明显的脱

附峰产生。从图 6 中可以看出：在 650 K 时，出现氘离子流信号，脱附现象发生，接着加热，氢离子流信号出现，且他们同时在 800~810 K 时，达到最大脱附效率。这验证了 Zeppelin 等人^[16]使用不同储氢材料进行 TDS 对氢元素进行定量分析的结果，钛中氢的脱附温度与本研究的大体相同；同时进一步证实氢在钛中更稳定。

2.3.2 采用标准漏孔标定质谱离子流信号

使用标准漏孔，通过不同气压下的漏率试验，对氢气和氘气的漏率分别进行了标定。即可得到离子流信号强度与气体漏率的关系^[24]。其中，漏率和压强的关系^[25]如表达式(4)所示：

$$Q = Cp^n \tag{4}$$

式中， Q 为标准漏孔漏率， p 为设定气体压强， C 和 n 为常数，其与漏孔自身性质有关。在这里，通过图 7 的回归曲线可知， n 为 1。

通过图 7 中回归曲线得到在不同离子流强度下的气体漏率，再通过时间与离子流强度的积分进行换算，得到有效采集信号下的气体释放情况。

某个荷质比下的总的脱附原子量如公式(5)所示，

$$A_e = \int_{t_0}^{t_{final}} N_A L[I_{ion}(t)] dt \tag{5}$$

式中， A_e 为某元素的原子个数， N_A 为阿伏伽德罗常数， $L[I_{ion}(t)]$ 为在某时刻下离子流信号强度所对应的漏率。

2.3.3 钛中氢同位素含量的定量分析

在本研究中，通过实验测得不同样品的氢气和氘气的离子流信号，并通过标准漏孔标定的数据来进行换算，分别得到了氢气和氘气的总脱附量。并与压降法算得含量对比，其结果列于表 3 中。

TDS 试验算得数据列于表 3，氢氘元素的原子浓度绝对误差的平均值分别为 3.0% 和 2.4%，氢原子含量绝对误差比氘原子高。归其原因，脱附系统中存在本底氢原子，吸附在反应器管壁或者样品表面上，在脱附试验过程同时被脱附出来，导致误差较大。

如约定压降法测量结果为真值，则 TDS 法测量结果与压降法测量结果之间的绝对误差小于 6%。误差产生的原因主要有两点，一是氢氘同位素效应带来的

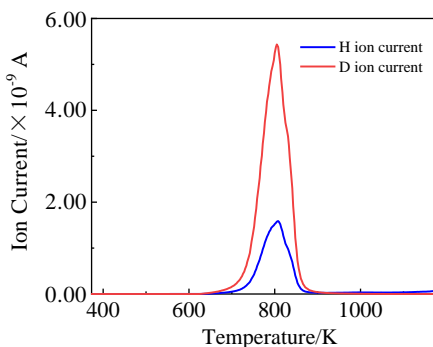


图 6 氢氘热脱附图

Fig.6 Diagram of hydrogen & deuterium TDS

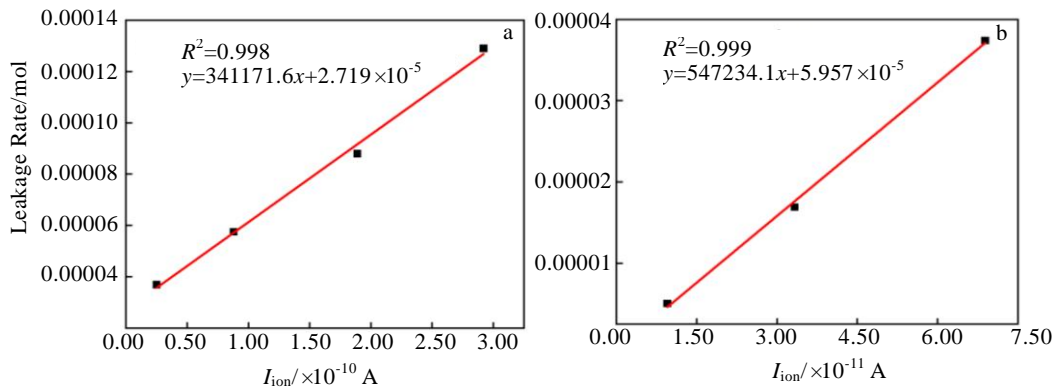


图7 漏孔氢及氘的漏率与离子流强度关系

Fig.7 Relationships between leakage rate of hydrogen (a) and deuterium (b) and ion current intensity

表3 TDS 计算浓度与压降浓度对比

Table 3 Comparison of TDS calculated and pressure drop (PD) contents

No.	H content/at%			D content/at%		
	PD	TDS	Dif	PD	TDS	Dif
1	9.29	8.87	0.42	45.23	43.99	1.24
2	15.52	11.12	4.40	36.22	32.93	3.29
3	25.11	21.96	3.15	25.11	25.07	0.04
4	41.75	37.70	4.05	17.89	22.95	5.06

Note: PD-pressure drop content; TDS-content obtained by TDS; Dif-difference between TDS calculated contents and PD contents

热充过程的误差；二是由于脱附过程仅加热至 1000 °C，部分氢氘原子并没有脱附出来，导致有关浓度偏小。此外，由于漏孔标定过程，漏率和离子流信号并不完全线性，并且有部分气体以 HD 气体的形式脱附出来，对 TDS 方法的定量分析带来干扰，但整体充入量趋势是准确的，计算结果证明了热充过程的有效性。

值得一提的是，通过使用含氢量已知的材料在加热时候释放氢气来实现 TDS 质谱信号的校准，也是常用的方法之一。Zeppelin 等^[16]研究了 PdGdH_x、TiH₂ 和 CaH₂ 作为标准样品，对热脱附质谱信号标定影响。发现 CaH₂ 的易潮解性对定量分析有不利影响，而使用相对稳定的 PdGdH_x 或者 TiH₂ 作为标准样品，TDS 装置定量分析绝对误差可控制在小于 5%。相比之下，本研究可以同时测得氢元素和氘元素，且通过定量分析，测量结果与约定真值之间的绝对误差最大为 5.06%。总体上，同 Zeppelin 等人^[16]的结果相比，在保持误差水平相近的情形下，本研究的方法实现了多元素同时分析，提高了热脱附法定量分析的检测范围。后续通过对标样制备工艺的进一步优化，获取更宽范围内的含氢氘标样；在此基础上，优化热脱附测试工艺，实现对氢同位素含量的定量分析，将有望进一步降低本方法定量分析材料中氢同位素含量的误差。

3 结论

1) 通过标准漏孔标定并校准质谱仪的离子流信号强度，可以实现了钛中氢同位素脱附量的定量测定；热脱附谱法测量结果与压降法测量结果之间的绝对误差小于 6%。

2) 研究结果为氢能、核能及核技术领域材料中氢同位素含量的准确测量提供了有益参考。

参考文献 References

- [1] Qiu Lijian(邱励俭). *Fusion Energy and Its Applications(聚变能及其应用)*[M]. Beijing: Science Reading, 2008: 204
- [2] Peng Wuqingliang(彭吴擎亮), Li Qiang(李强), Chang Yongqin(常永勤) et al. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2021, 57(7): 831
- [3] Ni Muyi(倪木一). *Research on Fuel Cycle and Tritium Resource Sustainability for Fusion Reactor(聚变堆燃料循环与氚资源可持续性研究)*[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013
- [4] Yang Y, Cheng S H, Li Y et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 2019, 148: 111 276
- [5] Jat R A, Pati S, Parida S C et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(4): 2248

- [6] Wysocki B, Maj P, Krawczynska A *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2017, 241: 13
- [7] Fernández J, Cuevas F, Algueró M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1995, 231(1-2): 78
- [8] Ye Xiaoqiu(叶小球), Xiao Yao(肖 瑶), Wu Jiliang(吴吉良) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(2): 389
- [9] Colao F, Almaviva S, Caneve L *et al.* *Nuclear Materials and Energy*[J], 2017, 12: 133
- [10] Feng C Y, Yang R Z, Li Q *et al.* *Applied Optics*[J], 2020, 59(9): 2866
- [11] Xing Y B, Li Q, Ye X Q *et al.* *Nuclear Materials and Energy*[J], 2022, 101: 204
- [12] Chen Hukui(陈虎魁), Liu Jianrui(刘建睿), Huang Weidong(黄卫东). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2007, 43(6): 625
- [13] Gao J, Xu C K, Zhao Y G. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*[J], 2021, 182: 106 252
- [14] Rokhmanenkov A, Yanilkin A. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(55): 29 132
- [15] Jiménez C, Garcia-Moreno F, Pfretzschner B *et al.* *Acta Materialia*[J], 2011, 59(16): 6318
- [16] Zeppelin F V, Haluška M, Hirscher M. *Thermochimica Acta*[J], 2003, 404(1): 251
- [17] Zhang Yongjian(张永健), Hui Weijun(惠卫军), Dong Han(董瀚). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(10): 1153
- [18] Zhou Hongbo(周洪波), Li Yuhao(李宇浩), Lu Guanghong(吕广宏). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(2): 301
- [19] Byeon W J, Yoon S W, Seo H *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2020, 158: 111 849
- [20] Yang M Y, Zhou J B, Gao L P. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(25): 13 596
- [21] Jiang Guoqiang(蒋国强), Luo Deli(罗德里). *Tritium and Industry Technology of Tritium*(氚和氚的工程技术)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007: 12
- [22] Ye X Q, Luo D L, Luo L Z *et al.* *Vacuum*[J], 2013, 87: 40
- [23] Ding Wei(丁 伟), Shi Liqun(施立群), Long Xinggui(龙兴贵). *Nuclear Technology*(核技术)[J], 2007, 30(9): 5
- [24] Wang Wei(王 维), Zhong Boyang(钟博扬), Ye Xiaoqiu(叶小球) *et al.* *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2017, 37(12): 1135
- [25] Yan Zhiping(闫治平), Huang Shuying(黄淑英). *Chinese Space Science and Technology*(中国空间科学技术)[J], 1999, 19(2): 42

Quantitative Analysis of Hydrogen Isotopes in Titanium Using Thermal Desorption Spectroscopy

Xing Yubo^{1,2}, Ji Fuhao², Yang Ruizhu², Yang Zhen¹, Ye Xiaoqiu²

(1. Sino-French Institute of Nuclear Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China)

(2. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621908, China)

Abstract: Titanium hydrogenated/deuteride samples with different hydrogen and deuterium contents were successfully prepared by optimizing the hydrogen absorption process of titanium. Combined with XRD analysis, the crystal structure changes of titanium before and after hydrogen absorption were given. Using thermal desorption spectroscopy (TDS) technology developed by our research group, the ion current signal intensity of the mass spectrometer was calibrated by a standard leakage, and the quantitative analysis of the amount of hydrogen isotope desorption in titanium was realized. The absolute error between the TDS measurement result and the pressure-volume method measurement value is less than 6%. The total contents of hydrogen and deuterium desorbed in the sample were calculated. The results provide a useful reference for the accurate measurement of hydrogen isotope content in materials in the field of hydrogen energy, nuclear energy and nuclear technology.

Key words: hydrogen storage material; hydrogen isotope; sample preparation; thermal desorption spectroscopy; quantitative analysis

Corresponding author: Yang Zhen, Ph. D., Associate Professor, Sino-French Institute of Nuclear Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, P. R. China, E-mail: yangzh97@mail.sysu.edu.cn