

# 质谱法测定地下水中He/Ar、N<sub>2</sub>/Ar比值 及其在地震监测中的应用

邱纯一 孔令昌 翟盛华  
(国家地震局地质研究所)

**〔摘要〕** 本实验室研制了一台专门用于测定溶于地下水岩石圈中的气体He/Ar、N<sub>2</sub>/Ar比值的质谱装置。对氦的探测灵敏度小于0.1ppm,精度±0.2%。用该装置对北京两处地下热水进行了连续分析。在邢台发生6.1级地震前半个月He/Ar比值明显增高并持续上升到地震前一周,最高值比正常值高40%,然后逐渐下降到正常值。

## 前 言

在以预报地震为目的所开展的各种地球化学方法中,是以地震前地下流体化学成份规律性的变化为依据的。当地下岩石在应力作用下发生形变和产生微裂隙时,岩石中的气体释放出来,而且极易流动。观测对地应力极其敏感的气体成份的变化,已成为预报地震的主要地球化学方法。对地壳岩石中普遍存在的放射性元素蜕变产生的气体观测受到了重视,特别是氦气法(氦用放射法探测,仪器设备简单,灵敏度也高,操作方便,容易普及),已成为首要的地球化学预报地震的方法,有不少预报成功的震例。但从理论上讲,氦是渗透性最强的元素,对地应力反应是最敏感的,而且氦是稳定的惰性气体,能够反应地下深部的变化,它应该成为监测和预报地震最有效的元素。但是,到目前为止,在实际应用上没有氦气普遍,这是因为氦渗透性很强,在采样分析的过程中容易丢失,探测精度低。B. Л. Барсгов<sup>〔1〕</sup>在研究氦含量变化与地震相关性时,对氦的数据用“平滑窗”公式做了繁琐的数学处理,测量误差只达到14—20%。杉崎隆一<sup>〔2〕</sup>采用测定断层气体中He/Ar, N<sub>2</sub>/Ar的比值,提高了精度(He/Ar测定误差为10%, N<sub>2</sub>/Ar为2%)。测定比值方法的优点,首先是反应灵敏。氦和氩都是由放射性元素蜕变产生的惰性气体,在岩石圈中He/Ar比值与岩石种类和地质年代无关,变化范围很小,在8—10之间,比大气中He/Ar比值高约20万倍,即使大气中混入十万分之五的岩石圈气体,就可使大气中的He/Ar比值增高一倍。因此,He/Ar比值的变化可以做为地下岩石形变和破裂的敏感性指标。N<sub>2</sub>/Ar比值也能用于反应地下岩石在应力作用下的情况,断层气体中N<sub>2</sub>/Ar比值通常为100,而大气中为83.6。杉崎隆一发现He/Ar和N<sub>2</sub>/Ar比值在地震发生前都有明显增加。

在我国早期用质谱法测定水中和土壤氦含量有刘炳寰等人<sup>〔3〕</sup>,精度±2%。北京三所<sup>〔4〕</sup>测定土壤气和地下水中氦含量,用于普查铀矿。氦进样压强为 $5 \times 10^{-6}$ 托,精度±2%。

目前测量地下水和土壤中的气体,普遍使用质谱法和色谱法,前者灵敏度比后者高 $10^2$

1983年1月10日收

~10<sup>3</sup>倍, 精度高5~10倍, 但价格也高了3~4倍。本实验室研制的质谱装置, 结构简单, 使用方便, 能快速测定氦、氮和氩三种气体, 对氦的探测灵敏度小于0.1ppm, 精度±2%。

### 方 案 选 择

氦在空气中的含量为5.2ppm, 在样品中氦的含量一般是同数量级。直接进样测定含量为ppm级气体样品的质谱计结构复杂, 价格昂贵, 不适用于地震监测。目前在国外比较普遍采用的是氦质谱探漏仪, 例如日本协田宏用的是DLMS-33型氦探漏仪, 美国地质调查所用的是24-102B型氦探漏仪, 苏联用的是ПТИ-6型探漏仪。这种质谱仪器结构简单, 价格便宜, 容易操作, 但样品需要纯化处理, 而且只能测氦。

为了能同时测量样品中的氮、氩和氦, 并可直接测量10<sup>-6</sup>托量级的气体样品, 常用的方法是提高质谱计灵敏度和丰度灵敏度, 采用两级串联质谱计<sup>[3]</sup>, 这是比较复杂的。作者解决这个问题是选择合适的真空系统和进样系统, 改变样品在质谱计的相对含量, 提高氦在质谱计中的分压。

在进样系统中分压强为P<sub>0</sub>的待分析气体样品, 经过流导为U的漏孔流到质谱计中, 真空泵在离子源处的抽速为S, 该组份在质谱计达到平衡后的分压强为:

$$P = P_0 \frac{U}{S} \text{ 或 } \frac{P}{P_0} = \frac{U}{S}$$

适当地选择漏孔和真空泵, 能得到对氮、氮和氩不同的U/S值。钛离子泵对氮等活性气体有较大的抽速, 对惰性气体氮、氩等抽速较小, 详见表一。

表 1 几种溅射钛离子泵对氮、氩的相对抽速 (对氮)

| 被 抽 气 体 | 二 极 型 | 二 电 位 三 极 型 | 非 对 称<br>多 孔 阴 极 型 |
|---------|-------|-------------|--------------------|
| 氮       | 100   | 100         | 100                |
| 氩       | 1     | 21          | 40                 |
| 氦       | 10    | 30          | 30                 |

漏孔对不同气体流导也是不同的, 当气流为分子流时, 这三种气体流导之比为:

$$U_{N_2} : U_{Ar} : U_{He} = 1 : 0.83 : 2.61$$

如果选用二级离子泵, 这时气体流导与抽速之比为:

$$\left(\frac{U}{S}\right)_{N_2} : \left(\frac{U}{S}\right)_{Ar} : \left(\frac{U}{S}\right)_{He} = 1 : 83 : 26$$

这就是说, 混合气体样品经过漏孔进入被二级钛离子泵抽空的质谱计, 氩被浓缩了83倍, 氮被浓缩了26倍, 因此氮含量为1×10<sup>-6</sup>的样品进入质谱计后提高到2.6×10<sup>-5</sup>, 这就有可能用小型质谱计进行测量。铝-铝吸气泵或钛蒸发泵对惰性气体抽速几乎为零, 对氮的浓缩效果更好。

## 实 验 装 置

根据上述方案组装了一台实验装置(图1)。原始方案还配有钛蒸发泵,但在最初调试时,发现只装钛离子泵已达到要求,故未用。本装置由以下三部份组成:

质谱计:采用2P-3型质谱计,为了同时测定氢、氮和氩,将其永久磁铁的磁场强度退磁到1900高斯, $^4\text{He}$ 、 $^{28}\text{N}$ 和 $^{40}\text{Ar}$ 离子峰对应的加速电压分别为1080伏、156伏和112.7伏。为了缩短测量时间,改装了加速电压部件,使其能在上述三个电压值跃迁扫描。电离电压120伏,发射电流2毫安,灯丝电压2.3伏,加速电压155伏,离子聚焦电压148伏时 $^4\text{He}$ 峰最大。

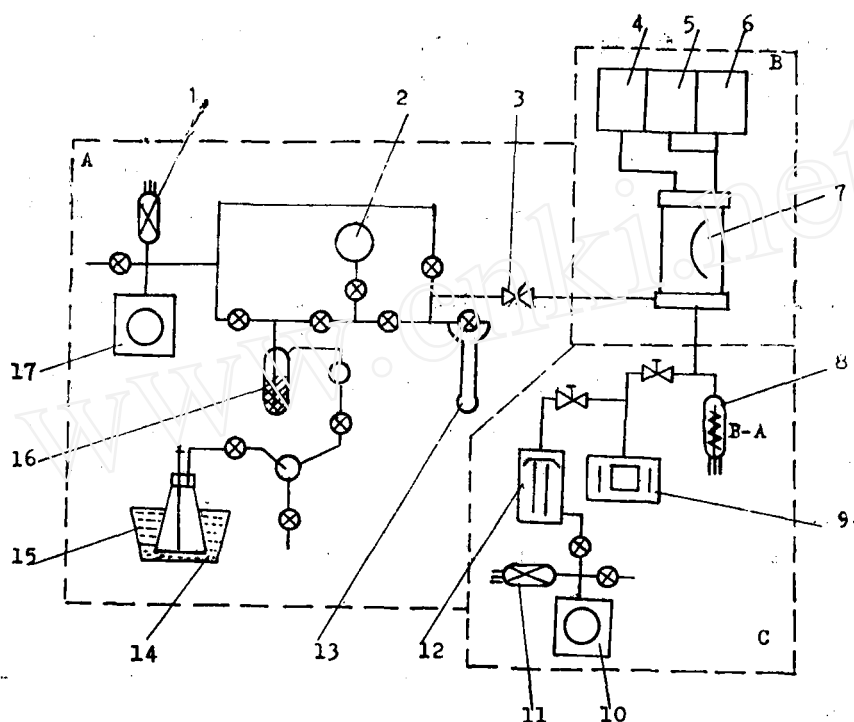


图1 测定水中氢、氮、氩的质谱实验装置示意图

A—进样系统 B—质谱计 C—真空系统 1—热偶计 2—储样瓶  
3—针阀 4—放大器 5—加速电压电源 6—灯丝电源  
7—分析器 8—B-A规 9—钛离子泵 10—机械泵 11—热偶计  
12—油扩散泵 13—U形压力计 14—超声波水槽 15—样品瓶  
16—吸水阱 17—机械泵

**真空系统:**该系统是由2X-1机械泵, K50油扩散泵和50升钛离子泵组成。全系统在220℃温度下烘烤,烘烤时由扩散泵抽气,在一般情况下烘烤6~8小时,真空达到 $10^{-6}$ 托。冷却后,关阀门 $V_1$ ,开钛离子泵,最高真空接近 $10^{-9}$ 托,一般真空度为 $(1-2) \times 10^{-8}$ 托。

**进样系统:**主要由进样针阀, U型管压力计, 储样瓶, 硅胶吸水阱, 超声波脱气装置和机械泵组成。系统体积约为800ml。用橡皮塞密封的500ml烧瓶取水样, 取样瓶在水槽中经超声波振荡5分钟, 水中溶解气几乎全部脱出。一般样品脱出的气体, 在进样系统中可达15—30托。

## 样 品 测 量

采用相对测量方法,以空气为标准,分析程序为空气——样品——空气。在标准空气中,按体积百分含量,  $\text{He}=5.24 \times 10^{-6}$ ,  $\text{N}_2=78.084\%$ ,  $\text{Ar}=0.934\%$ , 因此  $(\text{He}/\text{Ar})_{\text{空气}}=5.61 \times 10^{-4}$ ,  $(\text{N}_2/\text{Ar})_{\text{空气}}=83.6$ , 则

$$\left(\frac{\text{He}}{\text{Ar}}\right)_{\text{样品}} = \frac{({}^4\text{I}/{}^{40}\text{I})_{\text{样品}}}{({}^4\text{I}/{}^{40}\text{I})_{\text{空气}}} \cdot 5.61 \times 10^{-4}$$

$$\left(\frac{\text{N}_2}{\text{Ar}}\right)_{\text{样品}} = \frac{({}^{28}\text{I}/{}^{40}\text{I})_{\text{样品}}}{({}^{28}\text{I}/{}^{40}\text{I})_{\text{空气}}} \cdot 83.6$$

式中 ${}^4\text{I}$ 、 ${}^{28}\text{I}$ 和 ${}^{40}\text{I}$ 分别是质量数为4,28和40的离子流强度。用主要同位素 ${}^4\text{He}$ ,  ${}^{14}\text{N}$ 和 ${}^{40}\text{Ar}$ 代替这三个元素的含量引起的误差小于1%。28峰可能有 ${}^+\text{CO}_2$ 离子流的贡献,但一般只有十分之一,精度要求为 $\pm 1$ 时可略去。

仪器分压强灵敏度是用纯气体标定的。对 ${}^4\text{He}$ 为 $(2-3) \times 10^{-5}$ 安/托,对 ${}^{28}\text{N}_2$ 为 $(6-8.5) \times 10^{-5}$ 安/托,对 $\text{Ar}$ 为 $(2-3.8) \times 10^{-5}$ 安/托。确切值与质谱计电离参数有关,但以得到 ${}^4\text{He}$ 峰最大为准。

在分析空气样品时,进样系统压强为39托,质谱室压强为 $2 \times 10^{-6}$ 托,给出 ${}^4\text{He}$ 离子流强度为 $6.7 \times 10^{-14}$ 安,放大器噪声为 $1 \times 10^{-15}$ 安,则信噪比为67,空气中氮含量为5.2ppm,对 $\text{He}$ 的探测灵敏度为 $5.2\text{ppm}/67=0.078\text{ppm}$ 。这是在样品不经过纯化,直接进样,动态分析条件下的氮分压强灵敏度。在同一条件下,五次进样分析,氮、氮和氩对应的离子流强度平均比值 $({}^4\text{I}/{}^{40}\text{I})_{\text{空气}}=0.143 \pm 0.003$ ,  $({}^{28}\text{I}/{}^{40}\text{I})_{\text{空气}}=94.6 \pm 2.4$ ,相对误差约为 $\pm 2\%$ 。这两个比值随着离子源电参数改变而改变。

取4瓶北京德外祁家豁子地区的自来水,分别脱气测定结果见表2,测定 $\text{He}/\text{Ar}$ 标准相对误差为 $\pm 1.6\%$ ,  $\text{N}_2/\text{Ar}$ 为 $\pm 1.8\%$ 。

表 2

| 样 品 瓶                  | 1*                    | 2*                    | 3*                    | 4*                    |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\text{He}/\text{Ar}$  | $3.85 \times 10^{-4}$ | $3.94 \times 10^{-4}$ | $3.80 \times 10^{-4}$ | $3.83 \times 10^{-4}$ |
| $\text{N}_2/\text{Ar}$ | 53.19                 | 55.48                 | 53.98                 | 53.96                 |

该样品用三角烧瓶盛装,并用橡胶塞塞紧,放置不同时间,测定结果见表3。

表 3

| 放置时间(小时)               | 0                    | 24                    | 48                    | 72                    | 120                   |
|------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\text{He}/\text{Ar}$  | $3.8 \times 10^{-4}$ | $3.89 \times 10^{-4}$ | $3.58 \times 10^{-4}$ | $3.83 \times 10^{-4}$ | $3.93 \times 10^{-4}$ |
| $\text{N}_2/\text{Ar}$ | 55.48                | 57.82                 | 53.75                 | 54.46                 | 57.76                 |

$\text{He}/\text{Ar}$ 相对误差为 $\pm 3.8\%$ ,  $\text{N}_2/\text{Ar}$ 为 $\pm 3.3\%$ ,比同一天采样测量结果误差大一倍,这说明样品瓶渗漏气体,样品采集后不易久放。对京津地区一些地下水测定结果列于表4。并从

1982年10月6日到12月1日对北京国棉一厂地下热水和小汤山温泉水进行实验性连续监测分析, 结果见表5和图2。在监测期间, 1982年11月9日邢台发生6.1级地震, 震前半个月, 这两处温泉水中He/Ar比值开始增高, 11月2日都达到最高值, 比正常值高40%。一周后发生地震, 震后(He/Ar)比值又逐渐恢复正常。而在此期间N<sub>2</sub>/Ar比值没有明显异常。

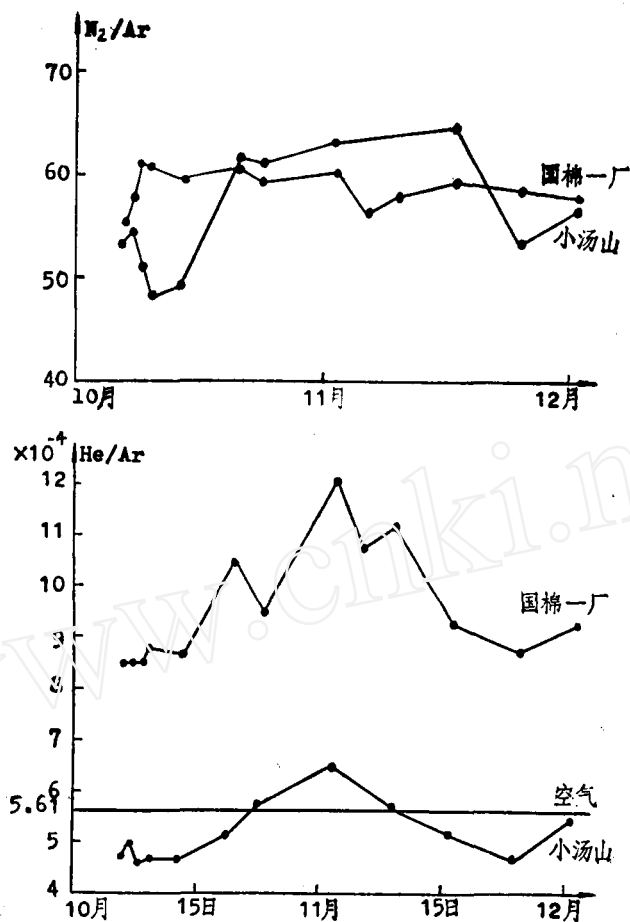
从表4可以看出, 不同地点的He/Ar比值相差较大。这些比值差异的地球化学意义有待进一步研究。

表 4

| 序 号 | 采 样 地 点    | 测 量 日 期   | He/Ar × 10 <sup>-4</sup> | N <sub>2</sub> /Ar |
|-----|------------|-----------|--------------------------|--------------------|
| 1   | 祁家豁子 (自来水) | 81年10月23日 | 3.99                     | 52.5               |
| 2   | 管 庄        | 81年10月29日 | 4.58                     | 72.7               |
| 3   | 沙 河        | 81年10月23日 | 4.21                     | 57.9               |
| 4   | 小 汤 山      | 81年10月13日 | 4.69                     | 49.5               |
| 5   | 浴 池        | 81年10月13日 | 7.74                     | 58.9               |
| 6   | 北 京 站      | 81年11月6日  | 8.13                     | 53.5               |
| 7   | 北京国棉一厂     | 81年10月13日 | 8.64                     | 59.6               |
| 8   | 天津张道口      | 81年11月12日 | 21.1                     | 57.8               |
| 9   | 天津国棉二厂     | 81年11月12日 | 27.3                     | 57.3               |
| 10  | 天津国棉四厂     | 81年11月12日 | 6.63                     | 60.7               |
| 11  | 廊坊自二       | 81年10月28日 | 4.65                     | 54.6               |

表 5

| 日 期        | 北 京 国 棉 一 厂              |                    | 小 汤 山                   |                    |
|------------|--------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|
|            | He/Ar                    | N <sub>2</sub> /Ar | He/Ar                   | N <sub>2</sub> /Ar |
| 82. 10. 6  | 8.47 × 10 <sup>-4</sup>  | 55.4               | 4.77 × 10 <sup>-4</sup> | 53.7               |
| 82. 10. 7  | 8.47 × 10 <sup>-4</sup>  | 58.2               | 5.04 × 10 <sup>-4</sup> | 54.6               |
| 82. 10. 8  | 8.52 × 10 <sup>-4</sup>  | 61.0               | 4.56 × 10 <sup>-4</sup> | 50.7               |
| 82. 10. 9  | 8.81 × 10 <sup>-4</sup>  | 60.9               | 4.61 × 10 <sup>-4</sup> | 48.3               |
| 82. 10. 13 | 8.63 × 10 <sup>-4</sup>  | 59.6               | 4.69 × 10 <sup>-4</sup> | 49.5               |
| 82. 10. 20 | 10.43 × 10 <sup>-4</sup> | 60.7               | 5.22 × 10 <sup>-4</sup> | 61.8               |
| 82. 10. 23 | 9.42 × 10 <sup>-4</sup>  | 59.4               | 5.78 × 10 <sup>-4</sup> | 61.2               |
| 82. 11. 2  | 12.01 × 10 <sup>-4</sup> | 60.8               | 6.56 × 10 <sup>-4</sup> | 63.8               |
| 82. 11. 5  | 10.77 × 10 <sup>-4</sup> | 56.3               | —                       | —                  |
| 82. 11. 9  | 11.16 × 10 <sup>-4</sup> | 58.2               | 5.67 × 10 <sup>-4</sup> | 61.2               |
| 82. 11. 16 | 9.20 × 10 <sup>-4</sup>  | 59.8               | 5.27 × 10 <sup>-4</sup> | 64.9               |
| 82. 11. 24 | 8.81 × 10 <sup>-4</sup>  | 58.8               | 4.66 × 10 <sup>-4</sup> | 53.2               |
| 82. 12. 1  | 9.26 × 10 <sup>-4</sup>  | 57.9               | 5.50 × 10 <sup>-4</sup> | 56.3               |



图二 北京国棉一厂和小汤山地下热水 $He/Ar$ 和 $N_2/Ar$ 比值随时间变化曲线

## 结 论

- 一、通过试验证明，作者提出的质谱法测量 $He/Ar$ 和 $N_2/Ar$ 比值技术方案是可行的。
- 二、相对测量方法是提高 $He/Ar$ 和 $N_2/Ar$ 比值测量精度的有效方法。
- 三、地下热水中 $He/Ar$ 比值和 $N_2/Ar$ 比值可以做为地震前兆指标。

## 参 考 文 献

- (1) В. Л. Барсуков, Геохимия №3 323—326 (1979)
- (2) 杉崎隆一, 志知龙一, 地震 (日本), Vol 31 \ 2 194—205 (1978)
- (3) 刘炳寰等, 原子能科学技术 №3 301—305 (1977)
- (4) 北京第三研究所, 放射地质 №3 264—272 (1982).

Qiu Chunyi, Kong Lingchang & Zhai Shenghua  
(Institute of Geology, State Seismological Bureau)

A new special spectral equipment has been developed in our laboratory for measuring He/Ar, N<sub>2</sub>/Ar ratio of lithosphere gases in groundwater. Its sensitivity for He is less than 0.1 ppm, the precision is within  $\pm 2\%$ . Hot groundwater was measured continually by this equipment at two places in Beijing. Half a month before the earthquake of 6.1 classes occurred in Xingtai, the He/Ar ratio began to increase obviously and went up continually for one week before the earthquake. The maximum volume was 40% higher than the normal, then went down gradually to normal level.

春节前，中国科学技术协会在北京人民大会堂举行各学会学术座谈会。中国物理学会于1月21日在湖北厅组织各分会进行了学术交流，八十多位老、中、青科学工作者参加了会议，中国科协领导同志田夫出席了会议并讲了话。会议由中国物理学会秘书长管惟炎同志主持，座谈的中心内容首先是各学会和各学科如何使本学科的基础理论和专门技术更好地为四化建设服务。著名物理学家汪德昭教授首先发言，接着各学科列举了已经和准备为国民经济服务的课题，其中不少研究项目已取得显著的经济效益。其次是讨论广泛开展科技咨询和组织多学科综合技术攻关的重要性，交流了经验。会议气氛活跃。这次会议在人民大会堂召开，充分体现了党中央对科技工作的重视和关怀，使与会同志深受鼓舞。（琴川）