

NG-1 型全金属稀有气体纯化和质谱分析系统

孔令昌

(国家地震局地质研究所)

[摘要]本文论述了一种比玻璃纯化系统更具优点的稀有气体金属纯化系统和质谱分析系统。系统的静态真空 16 小时维持在 10^{-7} 托内。活性炭管在 -195°C 下将 He、Ne 与 Ar 有效地分离,以便 Ne 同位素的分析。用自制的金属大小球均匀分装稀释剂。质谱计的分辨能力 105(峰高百分之五处),精度 $\pm 2\%$ 。最小可检测限:He 为 1.3×10^{-5} , Ar 为 8×10^{-5} , Ne 为 9×10^{-5} 。测得空气的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值为 296.05, $^3\text{He}/^{40}\text{Ar}$ 比值为 1.94×10^{-4} , $^3\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比值为 0.167。该质谱分析系统可用于地质学、地震气体地球化学等的研究。

一、全金属稀有气体纯化系统

根据同类产品的技术原理^[1]研制成的此种全金属稀有气体纯化系统(容积约为 300 毫升)和小型($R_m=50$ 毫米) 180° 永磁式质谱计(分析室容积 40 毫升)见图 1。

纯化系统的管道用低渗透性材料不锈钢(1Gr18Ni9Ti)制成,内径 12 毫米,壁厚 2 毫米,法兰之间用无氧铜垫圈密封,全用自制的金属超高真空阀门,系统的容积约 300 毫升。可烘烤到 350°C 左右,因此能有效地进行去气,使具有很好的静态真空。

铍铝吸气剂泵:本系统采用的吸气泵与通常所见的内加热式完全不同,设计简单,泵体容积小,采用外加热方式。泵体为直径 32 毫米,长 90 毫米的筒状容器,把铍铝吸气剂带剪成约 10 毫米宽的条带,插入容器中,基本上使容器插满。用一个管状电炉(400 瓦)加热,在 800°C 时使铍铝吸气剂去气激活,大大简化了内加热式的大电源控制部件。

稀释剂分样装置:稀释剂分样装置简称大小球。它由不锈钢容器和超高真空阀门组成,大球为直径 109 毫米,高约 288 毫米的圆筒,容积 2686 毫升。小球为直径 4 毫米的不锈钢管,容积 1.4 毫升,两端的阀门为全金属杠杆阀,密封性能好,整个容器可加热到 $350 \sim 400^{\circ}\text{C}$,因此可对容器进行彻底除气,以保证稀释剂的纯净。这种分装方式能得到均等的稀释剂量。

1989 年 8 月 28 日收

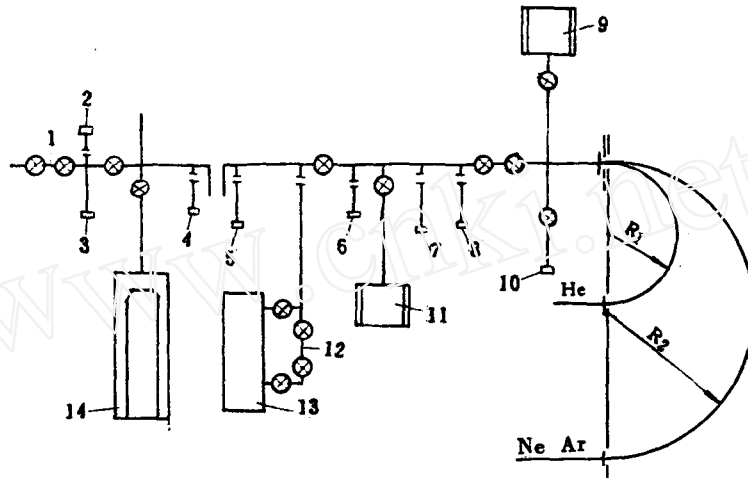


图1 NG-1型稀有气体纯化系统和质谱分析系统

- 1-小容积 2-U形压力计 3-冷阱 4-CuO 5-海绵钛 6-活性炭
 7-锆铝泵 8-B-A规 9-钛泵 10-锆铝泵 11-钛泵 12-小球
 13-大球 14-扩散泵 ⊗-二通阀

1. 稀有气体纯化系统的要求:稀有气体纯化要求在超高真空并且保持静态真空良好的系统中进行。以往均采用玻璃纯化系统,其缺点是对惰性气体(特别是氦)渗透系数大,出气率高^[1],操作不便,这样的系统对进行惰性气体(特别是氦)同位素分析存在一些难以克服的缺点。而不锈钢纯化系统,惰性气体的渗透性低,出气率低,操作方便,便于加热烘烤。因此,金属纯化系统受到重视。

2. 稀有气体纯化:自然样品中含有大量的活性气体如 O₂、H₂、N₂、CO、CO₂、H₂O 和烃类物质,而只有极少量的惰性气体。为了提高分析灵敏度,必须将所有活性气体除去,以达到惰性气体含量占主要成分。

(1)氧化过程:样品由进样系统经-195℃的冷阱除去水汽和一些活性气体后,进入纯化系统进行氧化处理。一些可燃气体(CO、H₂)通过 500℃的氧化铜炉被氧化成 CO₂ 和 H₂O 并被-195℃冷阱捕获。

(2)纯化过程:海绵钛和锆铝吸气剂对活性气体都具有很强的吸气能力而不吸收惰性气体的特点。海绵钛在常温下是稳定的,而在 700~800℃的高温时,对 O₂、N₂、CO、CO₂ 等气体有很强的吸气能力,在 350~400℃亦能吸水汽和氢。锆铝吸气剂在不同的工作温度下对各种活性气体有不同的吸气能力,而且有很长的吸气寿命,在 200~300℃温度下对 H₂ 和 N₂ 有很强的吸气能力,在室温下也有较强的吸气能力,这是一般吸气剂所不及的。因此,它被广泛地用于纯化系统和维持静态超高真空的系统中。经过这两种吸气剂的纯化后,样品中的绝大部分活性气体均被除净,只剩下惰性气体。

二、质 谱 计

质谱计为双接收 180°偏转磁式质谱计,其轨道半径分别为 $R_1=22.3$ 毫米和 $R_2=50$ 毫米, R_1 用来接收 ${}^4\text{He}$ 离子流,而 R_2 用来接收 ${}^{20}\text{Ne}$ 、 ${}^{36}\text{Ar}$ 、 ${}^{38}\text{Ar}$ 和 ${}^{40}\text{Ar}$ 的离子流。离子源采用尼尔型热阴极电子轰击型(图 2)。离子源的出口缝 $S_1=0.1$ 毫米,离子接收缝分别为 0.3 毫米和 0.6 毫米,磁场强度约为 4100 高斯。

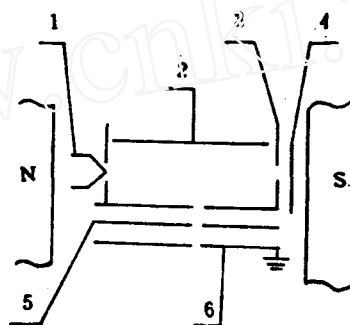


图 2 离子源原理图

1—灯丝 2—推斥极 3—电离盒 4—接收极(阳极) 5—引出板 6—出口缝

三、结果和讨论

1. 样品的制备:取得的气体样品从进样口进入进样系统。一般进 100 托,容积为 0.14 毫升的样品量。用液氮轻微冷冻,使样品中的水汽被吸收,然后未被吸收的样品扩散进氧化吸收部分,让氧化铜在 500℃下反应 15 分钟,同时海绵钛从 800℃的自然冷却过程中吸收不同的活性气体,并用液氮冷冻 U 形冷阱,使得一些可吸收气体被吸收。未被吸收的稀有气体和极微量的活性气体扩散进纯化部分,用处于室温的锆铝泵吸收 15 分钟,最后系统中只剩下稀有气体。

2. 质谱分析:样品经过纯化处理后进质谱分析室测定同位素成分。被电子电离后形成的离子在磁场力(永久磁场)和加速电场的作用下,根据 $\frac{m}{e} \propto V$ 的规律,使得在同一法拉第接收板上能得到不同质量的离子流,离子流经 310K 静电计型前置放大器放大后再经 AD524 放大块放大。AD524 放大块的放大倍数为 1、10、100、1000 倍四档任意选择,具有线性好、漂移小、所需外围辅助元件少等特点。

氮、氦与氩分离:一般情况下,样品中的 Ar 含量远比 Ne 含量大, ${}^{40}\text{Ar}^{+}$ 对 ${}^{20}\text{Ne}$ 峰的贡献非常大(图 3)。所以作 Ne 同位素分析时,必须使 Ar 与 Ne 彻底分离,不应有氩的存在。由于在液氮温度下的活性碳能有效地吸收 Ar,而不吸收 He 和 Ne,在室温下又能放出全部 Ar 的特性,因此,用 -195℃的活性碳吸收 Ar 十分钟,将未被吸收的 He 和 Ne 引入质谱室进行分析。

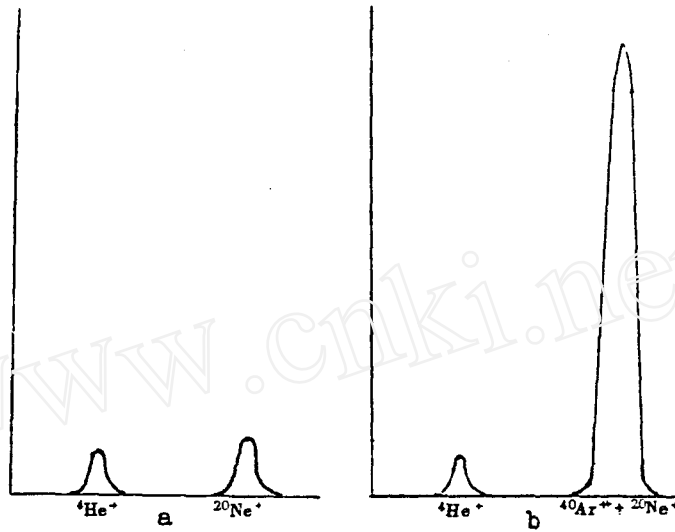


图3 氦对氖同位素的贡献图
 a—经活性碳(-195℃)吸收10分钟后的²⁰Ne质谱图
 b—未经活性碳吸收的²⁰Ne质谱图

质谱测试过程：⁴He、²⁰Ne、³⁶Ar、³⁸Ar和⁴⁰Ar的测试分两步完成：(1)测完本底值后，引入大约15毫升(真空度约为10⁻⁵~10⁻⁶托)的样品进质谱室测⁴He、³⁶Ar、³⁸Ar和⁴⁰Ar，然后用钛溅射泵抽净；(2)进被活性碳在-195℃下吸收10分钟后相同容积的样品He和Ne，作²⁰Ne和⁴He的测定。

稀释剂的定量标定：本系统采用大气氩标定法。空气经吸水硅胶吸水汽10分钟后，进1个大气压状态下的0.04884毫升的空气，扩散进纯化系统中与小球分出的一分稀释剂均匀混合，纯化，进质谱室测出³⁶Ar、³⁸Ar和⁴⁰Ar的质谱峰高。根据空气中已知氩量0.934%和稀释剂的计算公式：

$$^{38}\text{Ar}_T = T_0 e^{-\delta X}$$

式中T₀—最初稀释剂值，δ—稀释剂的损耗系数 $\frac{V_D}{V_D + V_E}$ (V_D为小球的容积；V_E为大球的容积)，X—稀释剂所用次数。

计算得到稀释剂的初始值为5.957×10⁻¹¹摩尔。

3. 数据处理：

(1)空气测得值的处理：每项样品测定三次，采用等时—交替法量出离子流的峰高值^[2]，扣除本底值后，计算出各自的同位素比值，本质谱计测得空气各种比值为：

$$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 296.05 \pm 2.17$$

$$^4\text{He}/^{40}\text{Ar} = 1.94 \times 10^{-4}$$

$$^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 0.17$$

同日几次测得⁴⁰Ar/³⁶Ar比值见表1。不同日测得的⁴⁰Ar/³⁶Ar比值见表2。同日测得⁴⁰Ar/³⁶Ar比值平均值为296.05±2.17。不同日测得的⁴⁰Ar/³⁶Ar比值平均值为294.96±

1.61.

表1 空气 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比值的重复性测试

序号	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	1989年1月5日 进空气 0.1462 毫升 灯丝电压 3.4 伏 电离电压: 103.5 伏 推斥电压: 7.4 伏 接收电压: 11.8 伏 聚焦电压: -8.7 伏 引出电压: 380 伏
1	296.40	
2	293.75	
3	298.33	
4	296.30	
5	295.85	
6	292.88	
7	298.83	
平均值	296.05	
标准偏差	± 2.176	

表2 不同测试日期测得空气 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 值

测试日期	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	所有电参数保持不变, 相对偏差 $S_x = \pm 1.61$
1989.1.5	296.40	
1.6	294.18	
1.8	294.70	
1.9 上午	297.70	
1.9 下午	294.50	
1.19	293.00	
1.21	292.68	
1.22	295.90	
2.1	295.62	
平均值	294.96	

表3 某火山地区地下水样和气样稀有气体分析结果

样品点位号	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$(^3\text{He}/^{40}\text{Ar}) \times 10^{-4}$	$^3\text{He}/^{20}\text{Ne}$
1*	286.34	4.15	0.99
2*	300.26	7.00	0.47
3*	267.92	8.52	0.76
4*	268.97	4.97	0.70
5	334.08	2100.00	196.90

样品点位号	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$(^4\text{He}/^{40}\text{Ar}) \times 10^{-4}$	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$
6	267.83	7.67	1.31
7	279.62	555.00	10.09
8	293.48	12.30	0.97
9	330.51	2360.00	2.27
10	284.14	303.00	0.49
11	279.44	109.90	0.89
12	273.19	5.33	0.77
13	293.90	16.61	1.99
14	275.48	141.70	4.01

* 为1988年8月取样,其余均为1987年8月取样

表4 其它地区地下水和天然气稀有气体分析结果

样品点位号	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$(^4\text{He}/^{40}\text{Ar}) \times 10^{-4}$	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$
1	267.64	258.00	55.02
2	343.43	1465.00	233.82
3	290.55	22.70	1.87

1987年取样

(2)样品的数据处理:某火山地区样品的分析数据列于表3,其它地区的分析结果列于表4。

根据下列公式计算出样品的实际同位素比值:

$$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = D_1 \times (^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{测值}}$$

$$^4\text{He}/^{40}\text{Ar} = D_2 \times (^4\text{He}/^{40}\text{Ar})_{\text{测值}}$$

$$^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = D_3 \times (^4\text{He}/^{20}\text{He})_{\text{测值}}$$

其中 D_1 为 0.998, D_2 为 2.893, D_3 为 1.725。

四、结 论

1. 该质谱分析系统完全满足 ^4He 、 ^{20}Ne 和 Ar 同位素的分析,如此完整的不锈钢纯化系统在国内还较少,实验证明是成功的,比玻璃纯化系统更具优点。

2. 自己加工全金属大小球稀释剂分样装置是完全可行的,与国外引进的产品没有差别,具有推广价值。

3. 海绵钛和锆铝吸气剂泵能很有效地纯化活性气体,而且锆铝吸气剂泵的设计简单,操作方便。

4. 本系统获得较好的真空度,16小时保持静态真空度 10^{-7} 托。

5. 一个样品一次纯化后,能做 He、Ne 和 Ar 的同位素分析,能使 He、Ne 与 Ar 完全分离,获得较好结果。

6. 采用了 310K 静电计型放大器和 AD524 放大块放大离子流,大大简化了前置放大器,操作极其简单、方便、线性好、稳定性高。

本工作得到中国科学院贵阳地化所张修银同志大力支持,在此致谢。

参 考 文 献

- [1] 高本辉等,真空物理,科学出版社(1983)
[2] 刘炳寰等,质谱学方法与同位素分析,科学出版社(1983)

A Rare Purification Line and Mass Spectrometer System of NG—1 Type

Kong Lingchang

(Institute of Geology, State Seismological Bureau, Beijing 10029, PRC)

Received 28, Aug. 1989

Abstract

It deals with a new rare gases metal purification and mass spectrometer analysis line better than the glass line. The system static vacuum keeps at 10^{-7} torr for about 16 hours. It gets He, Ne and Ar effective separation by a charcoal trap at a temperature of -195°C , so the line can be used to analyze Ne isotopes. Spike is sampled by our spike line system. The mass spectrometer has a resolution of about 105 at 5 percent of peak. The precision is within $\pm 2\%$. The minimum range of system is: 1.3×10^{-5} for He, 9×10^{-5} for Ne, 8×10^{-5} for Ar. It gets rare gases isotopes ratios in air as follows: $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ is 296.05, $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ is 1.94×10^{-4} , $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ is 0.167. The mass spectrometer can be used for researches in geology, seismological gas geochemistry and so on.