

用于地震监测的 He/A 及 N₂/Ar 比值质谱计^{*}

邱纯一 孔令昌

(国家地震局地质研究所)

张修铨

(中国科学院地球化学研究所)

[摘要] 本文报道为地震监测研制的新型专用 He/Ar 及 N₂/Ar 比值质谱计。
其精度为 0.5%, 灵敏度(对 He) 2ppb。

一、前 言

地壳岩石中普遍存在着 U、Th、K 等元素, 它们的放射性同位素蜕变产生惰性气体 He、Rn 和 Ar 等, 存在于矿物的晶格中。当地下岩石在应力作用下发生形变和产生微裂隙时, 气体释放出来, 沿断裂带流动。观测地下惰性气体含量的变化, 已成为预报地震的主要地球化学方法。特别是水氧法, 已有不少预报成功的震例。随着测试技术的发展, 氦法也逐步开展起来, 在苏联、美国和日本氦法已投入地震观测。氦渗透性很强, 在采样分析的全过程中, 很容易与空气中的氦进行交换, 测量精度低。

表 1 岩石中 U、Th、K 含量及其
产生的稀有气体比值^[1]

岩 石	U (ppm)	Th (ppm)	K (%)	He/Ar [*]	
				10 ⁴ 年	10 ⁶ 年
玄武岩	0.83	5	0.58	10.8	10.8
花岗岩	3.96	13.5	2.50	8.82	8.82
页 岩	3.7	12	2.24	8.95	8.95

* 该栏的年代是稀有气体的蓄留时间

He/Ar 比值这一地球化学指标能反应出地球固体潮的变化。用多束质谱法直接测定比值比单独测定某一组份, 其精度至少提高五倍。这些特点表明, 氦氩比值可以作为判断地下岩石形变和破裂的敏感性指标。

溶于地下水中的氮气主要来自大气, 部份来自生物分解。地壳中的氮气有可能来自深

在岩石圈中氦和氩的含量比值与岩石的种类和生成年代几乎无关。如表 1 所示, He/Ar 比值变化范围很小, 在 8.8 和 10.8 之间。而大气中氦氩含量比为 5.6×10^{-4} , 相差达两万倍, 即使大气中混入十万分之五的岩石圈气体, 就可使大气中 He/Ar 比值增高一倍。灵敏度之高和抗干扰能力之强是其他任何地球化学元素和方法无法比拟的, 现在只有

1988 年 2 月 25 日收

• 地震科学联合基金资助课题

部,岩浆岩孔隙中有保留的氮气,火山喷出气中也有。在年青的造山运动地区,一些高温热水中的气体均以氮为主。虽然氮氩来源不同,但地壳中气体和空气氮氩比值接近。这说明在浅层大气的影响起主导作用。氮氩在地下水中的溶解度不同,被吸附能力也不同,若循环过程中热动力学条件变化,水中溶解的氮氩比值将有变化。在地震活动期,国内外均观测到地下气体氮氩和氮氩比值异常^[2,3]。

二、技术方案与仪器设计

设计测定氮氮和氩的仪器的关键是测氮。无论是在地震预报方面,或在地质探矿方面,样品中氮的含量是 ppm 级,比氮和氩的含量低几万到几十万倍。测定这样低含量的氮有色谱法和质谱法。色谱法仪器较简单,容易使用。价格也较低廉,但是灵敏度比质谱法低 10^3 倍,精度低几十倍。笔者选用了质谱法。

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,不适合地震监测和预报工作的需要。在苏联、美国和日本用于地震监测的测氮质谱计是用质谱探漏仪改装的,虽其结构简单,价格低,也易使用,但不能直接进样分析,样品要经过浓缩处理,精度低。

动态测量 ppm 级氮常规方法是提高质谱计分压强灵敏度,采用两级串联并带电子倍增器的质谱计^[4]。这种仪器结构是很复杂的。笔者考虑到动态分析质谱计给出的离子流强度应满足下述方程:

$$I = BI.Po \frac{g}{S} e^{-\frac{g}{V}t} (1 - e^{-\frac{g}{V}t}) \quad (1)$$

式中: I —离子流强度, B —常数(决定于气体电离几率和仪器结构), L —电子流强度, Po —样品在进样系统中的分压强, g —进样漏孔的通透, S —质谱计离子源处的抽速, V —进样系统体积, v —质谱室体积, t —进样时间。

提高仪器对氮的探测灵敏度,本质上就是在一定的进样压强 Po 下,提高质谱计给出的氮离子流强度 I_n 。从式(1)中可以看出,设计特殊结构的仪器增大 B 值和增加 L ,能提高离子流强度 I ,这是常规方法。笔者提出的新方案的关键是改变 g/S 值,使其对样品中不同气体的 g/S 值也不同。

除天然气外,地壳气体样品主成份是 N_2 和 CO_2 等。设计特殊性能的真空系统,使其对惰性气体抽速较小,而对活性气体 N_2 和 CO_2 等抽速较大。锆-铝吸气泵和钛溅射离子泵的组合,正是满足上述要求的理想真空机组。

从(1)式可知,降低抽速可以增加离子流。但是抽速降低必将增加样品清除时间,降低分析效率,两者必须兼顾。假定进样阀关闭后,样品清除了 90% 所需时间为 T ,则 T 和抽速 S 之间应满足下述方程:

$$S = 2.3 \frac{V}{T} \quad (2)$$

表 2 列出三级溅射离子泵对氮和氩相对于氮的抽速,可见对氩的抽速最低。在设计中若满足对氩的抽速要求,对其他气体也能满足。选择质谱室体积为 1 升,清除时间 T 为

0.5 秒,代入(2)式中,得到对氩的抽速 S_{Ar} 为 4.6 升/秒。根据表 2 给出的对 He 和 N₂ 的相对抽速,可以算出离子泵对氩的抽速 S_{He} 为 6.6 升/秒。对氮的抽速 S_{N_2} 为 22 升/秒。因此选用中国科学院科学仪器厂生产的 JBY 25 型溅射离子泵。

表 2 三级溅射离子泵的相对抽速

被抽气体 泵型	氮	氩	氦
三级溅射 离子泵	100	21	30

表 3 空气中 N₂、Ar、He 分压强

气体 分压强	N ₂	Ar	He
P 托	6×10^{-7}	7.1	4×10^{-7}

对锆-铝吸气泵抽速的设计,主要考虑因素是样品气体类型。地震监测样品是大气型,其组份和空气组份为相同数量级。此外,在分析样品时是以大气为标样,因此仪器设计按大气成份(表 3)计算。当进样气流平衡时,质谱室中的某组份分压强 P 应满足下述方程:

$$P = P_0 \cdot \frac{g}{S} \quad (3)$$

根据仪器对氮的灵敏度,求漏孔对氮的通透 g_{N_2} 。我们设计的质谱计对氮的灵敏度为 2×10^{-5} 安/托,要求氮的离子流强度至少为放大器噪声的十倍,即 I_{N_2} 为 10^{-14} 安,则 P_{N_2} 为 5×10^{-10} 托。在大气下进样, $P_0 = 4 \times 10^{-3}$ 托, $S_{He} = 6.6$ 升/秒。代入(3)式求出 g_{He} 为 8.25×10^{-7} 升/秒。漏孔对不同气体的流导是不同的,分子漏孔对这三种气体的流导比为:

$$g_{N_2} : g_{Ar} : g_{He} = 1 : 0.84 : 2.65$$

由此可以算出 g_{N_2} 为 3.1×10^{-7} 升/秒, g_{Ar} 为 2.6×10^{-7} 升/秒。根据质谱分析室对真空最低要求,压强 P 应小于 5×10^{-6} 托,按以上计算,选用 25 升/秒锆-铝吸气泵与 JBY 25 型溅射离子泵组成联合机组,完全满足设计要求。

三、仪器结构与性能

根据上述方案研制了两台 He/Ar、N₂/Ar 比值质谱计,其结构示意图如图 1。仪器由四部分组成:

(1)质谱计 采用 180°永磁偏转三束质谱计,磁场强度为 2900 高斯,同时接收氩、氮和氦三束离子。氩离子的中心轨道半径为 50 毫米,氮和氦离子的分别为 41.83 毫米和 15.81 毫米。离子加速电压 260 伏,电离电压 105 伏,排斥电压 -66 伏,聚焦电压 120 伏,发射电流 2 毫安,灯丝电压 2.3 伏。接收到的氩、氮和氦离子流被三组独立的离子流放大器放大后,输入数据处理系统。

(2)真空系统 由上述联合机组和 K 50 油扩散泵和 2X-1 型机械泵组成。油扩散泵只用于锆-铝吸气泵激活和钛溅射离子泵去气。在正常工作状态下,只用钛溅射离子泵和锆-铝吸气泵工作,真空度为 $1 \sim 2 \times 10^{-6}$ 托。

(3)进样系统 该系统的功能是供给离子源稳定的样品气流,全部系统由五个拉杆式不锈钢膜片阀和一个可调漏率的针阀组成。膜片材料为聚四氟乙烯,可以在 100℃ 温度下烘烤去气。进样量为 5 毫升,工作压强为 100~200 托。漏孔通导可调范围为 $10^{-7} \sim 10^{-5}$

升/秒,一般工作通导调到 10^{-6} 升/秒。由 F_1 和 F_2 组成标样定量阀,定量体积为 5 毫升,每次分析取一个大气压空气做为标样,随时标定仪器灵敏度。 F_2 阀连接一个体积调节器,体积为 230 毫升,可改变 75 毫升。进样系统管道内体积为 5 毫升。

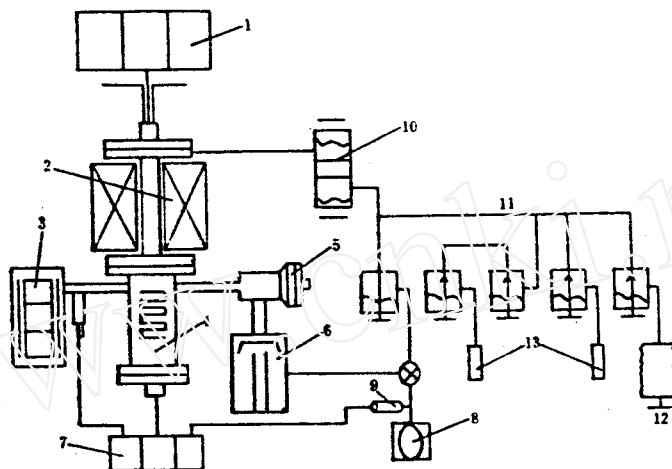


图1 He/Ar, N₂/Ar 比值质谱计结构示意图

- 1 质谱计供电系统及微电脑数据系统 2 质谱计 3 钛溅射离子泵 4 铍-铝吸气泵 5 阀门
6 油扩散泵 7 真空系统电源 8 机械泵 9 热偶规管 10 漏孔-开关进样阀
11 进样系统阀门 12 体积调节器 13 进样阀

(4)数据系统 该系统的主要部分是一台 IAM6500 型微电脑。其功能是把输入的离子流强度信号数字化并记忆,按程序算出离子流强度比值,把样品的比值和标准的比值进行比较,得到样品气体中 He/Ar、N₂/Ar 比值及其相对测量误差。数据处理过程和结果可以显示在荧光屏上,也可打印。

该仪器的主要性能指标是:(1)测量精度 0.5%;(2)灵敏度(对 He)2 ppb;(3)样品分析范围 0.01—10⁴ppm;(4)分析效率达每工作日 28 个样品。

四、分析方法与使用情况

仪器的使用价值除了决定于仪器的结构和性能外,还决定于分析方法的选择。物质成份分析可分为绝对测量法和相对测量法。本仪器采用相对测量法,即待测样品和标准样品进行比较测量,测量程序为样品-标准-样品……连续循环进行。选择标准尽可能使其组份含量与样品接近,进样条件相同。地震监测样品组份与大气相近,用空气做为标准是合适的。相对测量方法可用式(4)表达。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\text{He}}{\text{Ar}} \right)_{\text{样品}} &= \frac{(^{41}/^{40}\text{I})_{\text{样品}}}{(^{41}/^{40}\text{I})_{\text{空气}}} \left(\frac{\text{He}}{\text{Ar}} \right)_{\text{空气}} \\ \left(\frac{\text{N}_2}{\text{Ar}} \right)_{\text{样品}} &= \frac{(^{28}\text{I}/^{40}\text{I})_{\text{样品}}}{(^{28}\text{I}/^{40}\text{I})_{\text{空气}}} \left(\frac{\text{N}_2}{\text{Ar}} \right)_{\text{空气}} \end{aligned} \quad (4)$$

式中, ^1I 、 ^{20}I 和 ^{40}I 分别为氦、氮和氩的离子流强度。在一般情况下, 做为标准的空气 (He/Ar)_{空气} 取值为 5.61×10^{-4} , (N₂/Ar)_{空气} 为 83.6。相对测量方法的优点是抗干扰能力强, 测量精度高、可以测出微小的成份变化, 适于对固定监测点进行连续观测。表 4 是对同一样品在一个工作日内连续 10 次测定结果。氦离子流 ^1I 绝对测量误差为 7.9%, 因离子流强度较小, 相对误差较大。而氮和氩的离子流强度比值 $^{14}\text{I}/^{40}\text{I}$ 的相对误差为 5.1%。离子流比值测量误差比单一离子流绝对测量误差小。用相对测量法得到的最终结果 He/Ar 和 N₂/Ar 比值的测量误差分别为 0.33% 和 0.39%。比离子流比值测量误差小一个数量级。显见此种测量方法的优点。

表 4 对同一样品在一个工作日内连续 10 次测定结果

	^1I	$^{14}\text{I}/^{40}\text{I}$	^{40}I	He/Ar	N ₂ /Ar
1	2.568	0.01163	12.26	5.415×10^{-4}	84.17
2	2.811	0.01231	12.07	5.437×10^{-4}	83.60
3	2.884	0.01237	12.06	5.400×10^{-4}	84.20
4	2.478	0.01123	12.51	5.432×10^{-4}	83.12
5	2.549	0.01128	12.33	5.420×10^{-4}	83.43
6	2.919	0.01251	12.37	5.407×10^{-4}	83.68
7	3.027	0.01277	12.35	5.456×10^{-4}	83.56
8	3.022	0.01276	11.38	5.425×10^{-4}	83.88
9	3.053	0.01267	11.44	5.453×10^{-4}	83.77
10	3.039	0.01288	11.53	5.422×10^{-4}	83.93
平均值 及误差	3.835 ±0.22	0.01224 ±0.00063	11.83 ±0.46	(5.426 ±0.018) × 10 ⁻⁴	83.73 ±0.33
相 对 误 差	7.9%	5.1%	3.9%	0.33%	0.39%

研制的第一仪器, 安装在某热水井观测台站。对井水中脱出气的 He/Ar、N₂/Ar 比值进行了半年连续观测。结果见图 2。6 月份以前, 气候条件较好, 仪器工作稳定, He/Ar 和 N₂/Ar 比值测定的相对误差分别为 5.7% 和 4.2%。在样品分析中, 除了仪器结构, 工作状态和分析方法影响分析误差外, 采样带来的误差和错误必须引起足够重视, 遗憾的是到目前为止普遍使用的采样方法是有明显缺陷的。实际使用时测定误差增大主要是由采样和脱气操作造成的。六月份以后实验室内气温高相对湿度大, 测得的数据比较分散。He/Ar、N₂/Ar 比值测量误差均达 14%。在此期间该地区没有发生较大地震。此热水井脱出气体 He/Ar 的平均值为 1.17×10^{-3} , N₂/Ar 为 63.9。表明 He 含量比空气高大约一倍, Ar 和 N₂ 含量正常。

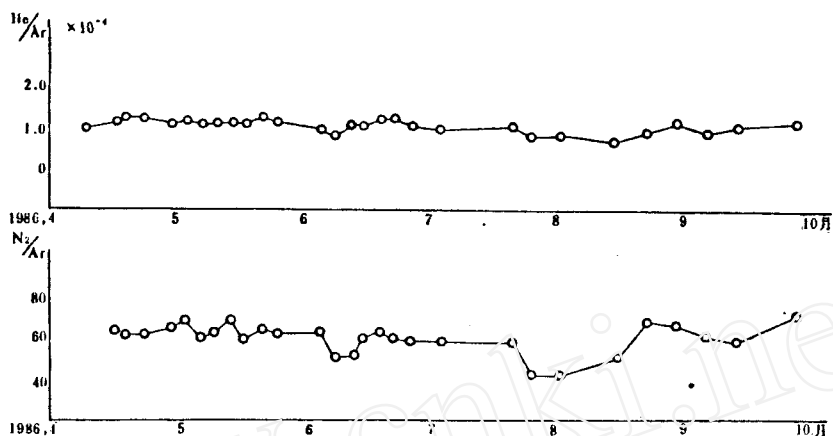


图2 某热水井脱出气 He/Ar , N_2/Ar 比值连续观测曲线

研制的第二台仪器安装在某地震局,用它研究该地区 20 多个观测点的 He/Ar 和 N_2/Ar 比值特征,其中一个观测点的 He/Ar 比值最高,为 3.4×10^{-5} ,而 N_2/Ar 为 75.1,说明此点氦含量高。另一点的 He/Ar 比值最低,为 5.1×10^{-5} ,而 N_2/Ar 为 26.41,出现这种情况的主要原因是该点氦含量高。

五、结 语

1. 采用铝吸气泵和钛溅射离子泵机组为质谱计真空系统,是进行动态测定小于 ppm 级微量氦的关键技术措施。
2. 用相对比较测量法,并配有 IAM6500 微电脑,对提高 He/Ar 和 N_2/Ar 比值测量精度是很有效的。
3. 试用结果表明,该仪器适用于对固定地震观测点进行连续的气体地球化学地震监测。
4. 为了充分发挥仪器的高灵敏度和高精度特性,必须采用相应的采样和脱气技术,与仪器性能匹配。

参 考 文 献

- [1] 杉崎隆一,科学(日文),11 月号,(1978)
- [2] 邱纯一、孔令昌、翟盛华,质谱学杂志, No. 1, P3-9 (1983)
- [3] 杉崎隆一、志知龙一,地震(日文), No. 2 (1978)
- [4] 刘炳寰等,原子能科学技术, No. 3, P302-305 (1977)

A Ratio He/Ar & N₂/Ar Mass Spectrometer for Monitoring Earthquake

Qiu Chunyi Kong Lingchang

(Institute of Geology, State Seismological Bureau)

Zhang Xiuyin

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica)

Received 25, Feb. 1993

Abstract

A new special mass spectrometer for measuring He/Ar and N₂/Ar ratio of lithosphere gases has been made for monitoring earthquake. Its precision is $\pm 5\%$, the sensitivity is 2ppb.