

新型离子光学的惰性气体同位素质谱计的研究

孔令昌 王志敏

(国家地震局地质研究所)

张修银

(中国科学院贵阳地球化学研究所)

[摘要] 本文论述了我们 1990 年研制成的一种新型离子光学质谱计, $\Phi_m = 130^\circ$, $\epsilon = 56^\circ$, 大斜角入、出射, $R_m = 80\text{mm}$, $L_1 = L_2 = 130.32\text{mm}$, 具有高分辨本领。可测 ^4He 、 ^{20}Ne 、 ^{21}Ne 、 ^{22}Ne 、 ^{36}Ar 、 ^{38}Ar 和 ^{40}Ar 的同位素。它是专门为地震监测预报研制的, 已用于地震监测, 现已获得三个成功的案例。

关键词: 惰性气体 同位素 质谱计 地震监测

一、引 言

随着地质和地震地球化学研究的不断深入, 惰性气体同位素在这些应用领域中的重要性已倍受重视。惰性气体同位素与地壳应力的变化密切相关, 在地球的不同深处具有明显不同的惰性气体地球化学指标。因而, 地壳断层的气体释放(特别是气体中的惰性气体同位素比值)与地震活动之间有着密切的关系。

惰性气体在自然界中如地下水和断层土壤气中含量极微, 有的与大气中的含量差不多或更低(如冷泉)。这样低含量的惰性气体一般色谱仪检测不出来, 只有质谱计能够检测。测试惰性气体同位素的质谱计一般采用静态质谱分析法。现在质谱法越来越广泛地应用于地震的监测预报和研究, 并已取得许多成果^[1]。它的效能引起了广大地震气体地球化学工作者的极大重视。

目前, 国内的质谱计大部份为 $\Phi_m = 180^\circ \sim 60^\circ$ 或 90° 的均匀磁场。如 ZhT=1301 等大部分采用了 $\Phi_m = 60^\circ$, $\epsilon = -16^\circ 6'$ 的二级方向聚焦磁分析器, 其质量色散 $D_{ix} = 2/3 R_{m1x}$, 分辨本领 $\frac{M}{\Delta M} = 2/3 \frac{R_m}{S_1 + S_2 + \Delta}$ 。近年来, MAT 和 VG 等厂家生产的质谱计都采用 $\Phi_m =$

1991 年 4 月 8 日收

90°, $\epsilon = 26.6^\circ$ 双方向聚焦分析器, 其质量色散 $D_{1\%} = 2R_{m1\%}$, 分辨本领 $\frac{M}{\Delta M} = 2 \frac{R_m}{S_1 + S_2 + \Delta}$. 1981 年松田久教授提出了一种新型离子光学系统^[2]: $\Phi_m = 130^\circ$, $\epsilon = 56^\circ$, 大斜角入、出射的双方向聚焦磁分析器, 其质量色散为 $D_{1\%} = 3R_{m1\%}$, 分辨本领 $\frac{M}{\Delta M} = 3 \frac{R_m}{S_1 + S_2 + \Delta}$. 并说明这种质谱计特别适用于同位素分析(质量范围小, 轨道半径小, 而分辨本领高)^[2,3].

二、质谱计的离子光学原理

根据文献给出的参数及原理^[2], 本仪器取 $\Phi_m = 130^\circ$, $\epsilon = 56^\circ$, 大斜角入、出射的离子轨迹, 离子中心轨道半径 $R_m = 80\text{mm}$, 分析室 $L_1 = L_2 = 1.629 \times 80 = 130.32\text{mm}$ (图 1). 质量色散 $D_{1\%} = 3R_{m1\%}$.

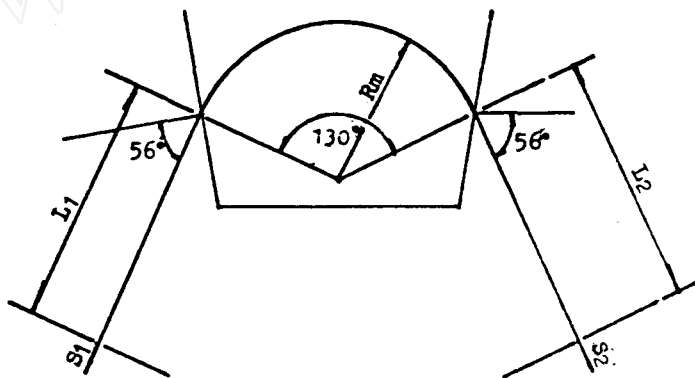


图 1 NG-2 型质谱计的离子光学系统

设总象差 $\Delta = 0.21$, 取 $S_1 = 0.1$, $S_2 = 0.5$, 可得分辨本领为: $\frac{M}{\Delta M} = \frac{3 \times 80}{0.1 + 0.5 + 0.2} = 300$. 在同样的条件下, 根据前述各种离子光学的分辨本领理论值, 这种离子光学的轨道半径可比其它离子光学的轨道半径小 1.4~1.5 倍 (图 2).

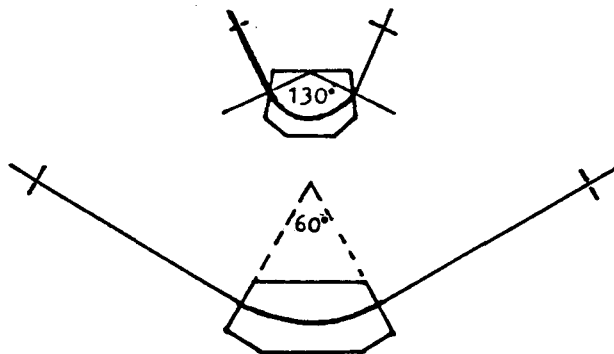


图 2 两种离子光学的比较

三、质谱计的整机结构和指标

质谱计的整机结构见图3。由纯化系统、分析室和电源供电部分组成。

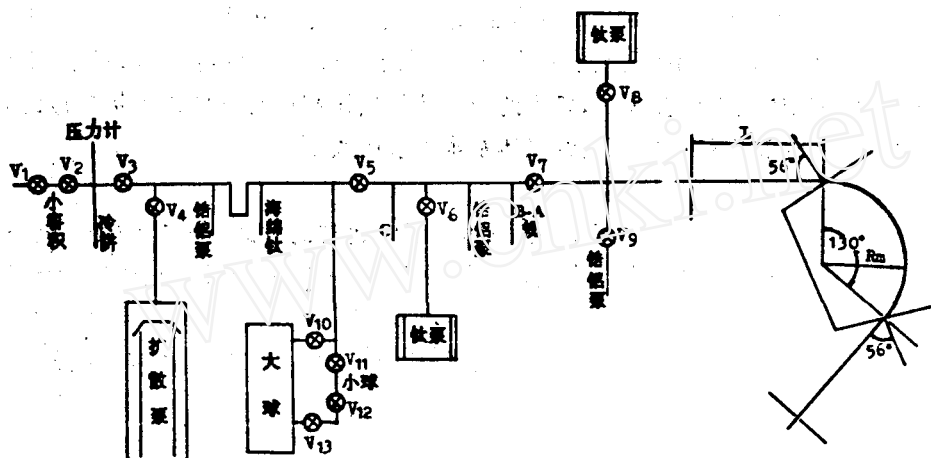


图 3 NG-2 型惰性气体同位素质谱计

1. 纯化系统: 纯化系统分二级纯化。第一级由冷阱、海绵钛和锆铝吸气剂组成。第二级由活性碳管、锆铝吸气剂和 B-A 规组成。

2. 分析室:由离子源、铍铝吸气剂、活性碳管、法拉第筒接收器和二次离子抑制极组成。其中离子源为普通的尼尔型离子源,是自行设计加工完成的。离子源由灯丝($\Phi 0.15\text{mm}$ 的钨丝)、电离盒、推斥极、电子接收极、离子推斥极、离子引出极、离子聚焦极组成。分析室的容积约为450毫升。

3. 电学部分各电压参数为:灯丝电压 3.18 伏;电离电压 52 伏;排斥电压 +2.1 伏;电子接收电压 0.1 伏;离子引出电压 1908 伏;离子聚焦电压 1600 伏;离子加速电压 2000 伏;磁铁供电电压 26~200 伏,连续扫描。

4. 质谱计获得的技术指标

- (1)灵敏度:好于 2×10^{-5} 安/毛(对 Ar);
- (2)分辨本领:好于 230(5%峰高处);
- (3)测试精度: $< 1\%$;
- (4)静态本底上升速率:好于 5×10^{-10} CC · STP(^{40}Ar)/分;
- (5)本底值(^{36}Ar): 3×10^{-14} CC · STP;
- (6)分析室容积:450 毫升;
- (7)质量范围:2~50。

四、样品的组织和测试

1. 纯化: 气体样品经进样系统在 -195°C 温度下吸收水分和 CO_2 等气体后, 再引入第一级纯化系统。在样品进入第一级纯化系统之前, 先把海绵钛加热到 800°C , 然后进样, 由海绵钛从 800°C 时自然冷却过程中吸收不同温度下的活性气体, 再用 -195°C 的 U 形冷阱冷冻一些活性气体, 同时锆铝吸气剂在室温下与海绵钛一起吸收活性气体, 吸收 15 分钟后, 样品中的活性气体大部分被吸收, 剩下的一些活性气体和惰性气体进入第二级纯化系统吸收 10 分钟, 这样整个样品中的活性气体基本上被吸收了。

2. 测试

(1) ^4He 和 ^{20}Ne 的测试: 在进入质谱室之前, 把经纯化过的样品用 -195°C 的活性碳吸收 10 分钟后, 样品中的 Ar 被活性碳吸收, 即可使 Ne 与 Ar 完全分开。分析室的活性碳管也在 -195°C 的温度下吸收分析室中的残余气体 ^{40}Ar , 这就有效地防止了 ^{40}Ar 的二次离子对 ^{20}Ne 的贡献^[4]。在静态下测出 ^{20}Ne 的本底离子流强度后, 把未被活性碳吸收的 He 和 Ne 引入分析室, 测试 ^4He 、 ^{20}Ne 、 ^{21}Ne 、 ^{22}Ne 的离子流。一般测试若干组, 用等时-交替法测峰高求插值^[5], 扣除本底值后计算出各种比值。测试后用钛溅射离子泵抽掉 He 和 Ne。

(2) Ar 同位素的测定: 把活性碳管的液氮取下, 让被吸收的 Ar 全部释出。在静态下测出 ^{40}Ar 、 ^{36}Ar 的本底值后, 引入样品 Ar, 测出 ^{40}Ar 、 ^{36}Ar 和 ^{38}Ar , 测试若干组, 计算方法同 He 和 Ne。

五、结果和讨论

1. 空气惰性气体测试结果: 用同一空气样在同一工作日测得 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值的平均值为 293.77, 与空气的理论值 295.5 相差 1.77。仪器的歧视因素 $D=1.006$ 。数据的相对误差为 $\pm 0.24\%$ (七组测试值经等时-交替法计算)。

同一空气样不同日期测得的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值的平均值为 293.38, 与空气的理论值相差 1.52, 数据的相对偏差为 $\pm 0.56\%$ (七组测试值经等时-交替法计算)。

测得空气中的 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比值为 0.2955; $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ 比值为 4.49×10^{-4} , 与空气的理论比值 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}=0.28$ 和 $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}=5.61 \times 10^{-4}$ 较接近。

2. 地震监测结果: 从 1990 年 3 月开始用该质谱计监测了小汤山温泉、光华热水井的游离气和塔院断层土壤气中的 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 、 $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值, 获得了三个震例。并于 1990 年 9 月 11 日用该质谱计测得塔院断层土壤气中的这三项指标的变化, 成功地预报了 1990 年 9 月 22 日沙河东 4.0 级地震的发生。

3. 讨论: 本质谱计现有分辨本领 230 左右 (最好时达 300, 5% 峰高处), 如进一步改善加工精度后可望提高。另外, 法拉第筒的离子入口限制缝不能调节, 入口缝与离子源出口缝的平行度也不能调节。如果能在外面调节二缝的平行度, 谱峰会更好一些。因为离子源出口缝 $S_1=0.1\text{mm}$, 而法拉第筒的离子入口缝 $S_2=0.5\text{mm}$, 根据一般的规律, 它们的比例为 1:3 就能得到平顶峰, 而本质谱计没有平顶峰, 可能有三个原因: (1) 离子源聚焦欠佳;

(2) S_1 与 S_2 不够平行;(3)上、下极靴的入、出射面平行度不够,造成入射的离子或出射的离子聚焦不好。

研制中还发现了一些影响因素:

1. 电子聚焦磁铁对灵敏度的影响:在离子源处有、无电子聚焦磁铁对于离子流强度具有明显的影响(见图4和图5)。一般为了提高电离效率,在灯丝外面设置一个磁场,使得灯丝发射出来的电子在磁场的作用下在电离盒内进行螺旋运动,显著增大轨迹长度 S 值,同时使电子束的发散角不致于过分增大,增加灯丝电子与气体分子的碰撞机率,可使离子源灵敏度提高几倍甚至几十倍。从本实验看,加上电子聚焦磁铁后,离子流的强度能提高1个多量级,而且峰形能有所改善,峰的拖尾减少。同时聚焦磁铁的磁场 B 与电子束方向的轴线重合时,离子流不是最强,而是 B 与电子束轴线的夹角约为 10° 左右时最强。

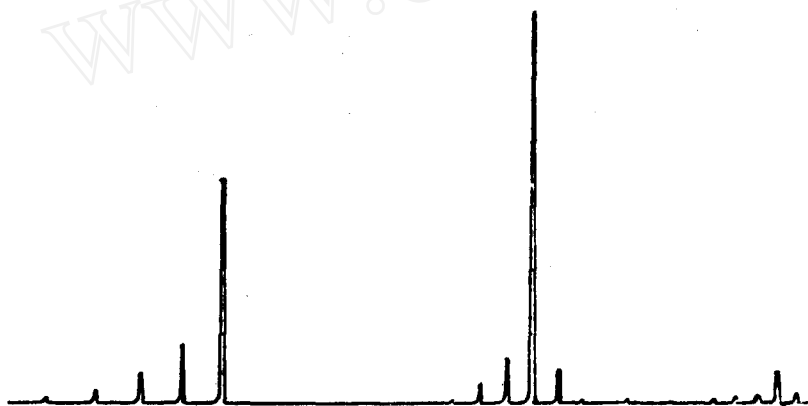


图4 有电子聚焦磁铁(约150高斯)对灵敏度的影响
(走纸10mm/min, $R=10^{11}\Omega$, 1V档)

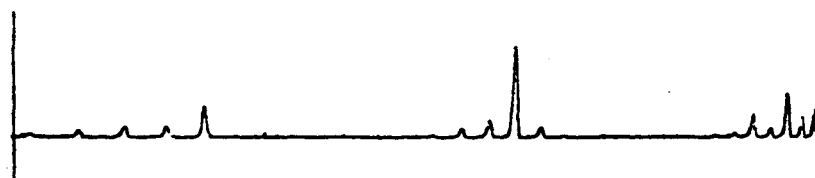


图5 无电子聚焦磁铁对灵敏度的影响
(走纸10mm/min, $R=10^{11}\Omega$, 0.1V档)

2. $^{40}\text{Ar}^+$ 的二次离子对 ^{20}Ne 离子流的贡献: $^{40}\text{Ar}^+$ 的二次离子质量为20,与 ^{20}Ne 的质量相同,质谱峰恰好重叠在一起,这样就严重地干扰了 ^{20}Ne 的准确测定, $^{40}\text{Ar}^+$ 对 ^{20}Ne 的贡献一般大于 ^{20}Ne 本身离子流的许多倍。因此,做Ne同位素测量时,必须有效地把 ^{40}Ar 吸收掉,才能确保 ^{20}Ne 的真实性^[4]。

六、质谱计的特点

1. 该质谱计采用了一种新型离子光学系统,具有高分辨本领和分析室容积小等特点。

2. 纯化系统采用了一种极低返油率的油扩散泵作前级抽气,启动速度快,大约 15~20 分钟后就能达到超高真空。由锆铝吸气剂和钛溅散离子泵组成无油抽气状态。本系统采用的锆铝泵与一般常见的锆铝泵完全不同,采用外加热的方式使锆铝泵工作,操作方便,价格低廉,泵体容积比内加热的小得多,减少了无用空间。

3. 用锆铝吸气剂、海绵钛和活性炭来纯化样品,纯化度高,同时用来维护静态真空。

4. 把纯化系统与质谱计合为一体,提高了分析效率,测试一个样品的全过程大约需要 50 分钟,而且样品的利用率高,操作简便。

5. 获得超高真空的静态分析,克服了动态分析造成的分馏效应和大样品量的分析。

6. 能把样品中的 He 和 Ne 与 Ar 完全分开,达到能分析 ^4He 、 ^{20}Ne 、 ^{22}Ne 、 ^{36}Ar 、 ^{38}Ar 和 ^{40}Ar 的目的。

这种新型离子光学的质谱计在国内是首次研制成功,并投入了应用。通过近一年多的实际地震监测应用,证明是可行的,并能为地质学、石油地质学等研究提供一种新的测试手段。

本质谱计的研制得到中国科学院地质研究所赵东植、乔广生等同志的大力支持,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 孔令昌等,地震地质,Vol. 10, No. 3(1987)
- [2] 松田久,质量分析,29(3),161(1981)
- [3] 吴志儒,质量分析,30(2),129(1982)
- [4] 孔令昌,质谱学报,13(1),509(1992)
- [5] 刘炳寰,质谱学方法与同位素分析,科学出版社(1983)

Noble Gas Isotopic Mass Spectrometer with New Ion Optics

Kong Lingchang Wang Zhimin

(Institute of Geology, State Seismological Bureau, Beijing 100029, PRC)

Zhang Xiuyin

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica)

Received 1991 04 08

Abstract

It is deal with a new ion optical mass spectrometer developed by the authors in 1990. The Φ_m is 130° , ϵ is 56° , large incident and exit angles. The radius of the magnetic field is 80 mm, and L is 132.32mm, and with a high resolution. It can measure ^4He , ^{20}Ne , ^{21}Ne , ^{22}Ne , ^{36}Ar , ^{38}Ar and ^{40}Ar isotopes in gas. This instrument has been used for the monitor of earthquake prediction, and it has successfully got three examples of earthquake.

Keywords: noble gas, isotope, mass spectrometer, monitor of earthquake