

水中氦同位素的质谱分析

孙明良

(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室 730000)

〔摘要〕本文是关于水中氦浓度及其同位素质谱分析技术的研究报告。使用特制的玻璃瓶采集水样,真空脱气率大于 98%,经净化析出 He 和 Ne 送质谱计测量。以空气氦为标样。采用“ABA”峰高比分析技术,对蒸馏水、泉水、西太平洋浅层海水等样品的氦浓度和氦同位素组成进行了测试。该项技术已在探讨西太平洋浅层海水氦同位素分布的研究中获得了成功的应用。

关键词:水 氦同位素 质谱测量

海水、井水、泉水等天然水体中氦同位素的质谱分析技术是为解决“世界海洋环境实验研究”计划(WOCE)中西太平洋化学示踪剂研究的需要而建立的。我们在 VG5400 质谱计上开展了此项技术的研究。由于氦在水体中的浓度较低,通常为 $10^{-8}\text{cm}^3 \cdot \text{STP/g}$ 的量级,加之在研究工作中使用的 $\delta^3\text{He}$ 是相对于空气标样的百分偏差,所以对水中 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值测量的精度和准确度要求较严格,在技术上比天然气中 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的测量困难。本文总结了实验结果,并对其中的主要技术环节进行了讨论。

1 实验部分

1.1 采样容器:采用氦的渗漏系数较低的钠玻璃设计加工了如图 1 所示的容器。所有采样的腔体容积应都相等,约为 100cm^3 。两端的阀门形状相同,密封性能要可靠,活塞的导管内径最好大于 3mm,出口管的外径应同净化系统上进样口连接件的尺寸相配合。

1.2 水样采集:使用图 1 容器采集水样之前,应先在实验室内经活塞孔 C 将容器两端的阀门活塞腔抽真空到 $P \leq 1.3\text{Pa}$ 。

否则,阀腔内的空气在运输、脱气的过程中往往会对脱出气造成污染。采集海水样时,将采样器与深海采水钢罐连接如图 2,排气取水。

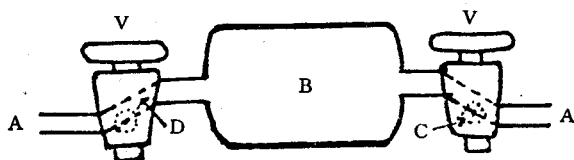


图 1 玻璃采样瓶

A. 出口管 B. 腔体 C. 活塞孔 D. 活塞导管 V. 阀门

1993 年 11 月 12 日收

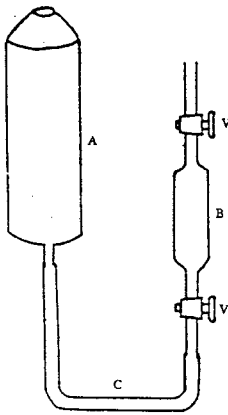


图 2 海水样品的移样过程图
A. 深水取样器 B. 采样瓶 C. 导管

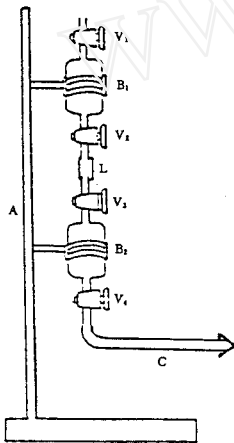


图 3 真空脱气装置图
A. 铁架台 B. 采样瓶 C. 导管 L. 连接件 V. 阀门

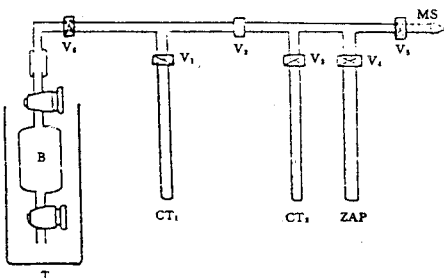


图 4 脱出气的净化装置
T. 液氮冷阱 CT. 活性炭液氮冷阱
ZPA. 锆-铝泵 V. 阀门 B. 样瓶

采集井水、泉水时,打开两端阀门,让水缓慢进入直立的采样瓶,仔细排净空气泡。当瓶内全部充满水时即关紧两端阀门并用胶带紧固阀门活塞。在采集水样的全过程中,应始终保持阀门活塞腔内的真空不受破坏。如样品不能及时分析,应在避光阴凉的环境下保存。采样的同时,应记录水源的温度、盐度及环境温度、湿度和大气压等参数,用以估算水样中氦的浓度。

1.3 真空脱气:其原理是水中气体浓度随分压强的降低而变小。样品瓶 B I 和另一空样品瓶 B I 连接如图 3。操作顺序是开阀 V_3 和 V_4 ,将瓶 I 和连接件抽真空至 $P \leq 1.3 \text{ Pa}$,然后关 V_4 开 V_2 ,则瓶 I 中的水在向瓶 I 湍流的过程中自行脱气。当瓶 I 中的水全部流入瓶 I 时,脱出气留在瓶 I 中。脱气过程约需 20 分钟。

1.4 脱出气的净化:净化装置如图 4 所示。脱出气中含有 N_2 、 O_2 、 H_2 、稀有气体和较多的水汽。图中液氮冷阱 T 主要用于固结水汽,活性炭液氮冷阱 CT1 用于大量清除 N_2 、 O_2 等活性气体组分。位于超高真空管线中的 CT2 能进一步捕集残余的活性气体和除 He、Ne 以外的稀有气体。锆-铝泵 ZAP 常温下吸附 H_2 ,以减少 $\text{HD} + \text{H}_3$ 强峰拖尾对 ^3He 峰的干扰,从而提高 ^3He 测量的准确度。

1.5 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 的质谱测量:使用 VG5400 质谱计分析水中 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 的比值,其测量方法与天然气中氦同位素的分析技术相同^[1]。

2 结果和讨论

2.1 真空脱气的效果:来源不同的天然水中氦氖浓度及氦的同位素组成也不同。实验中,首先用实验室蒸馏水进行真空脱气率实验。将脱过一次气的蒸馏水再进行二次脱气,质谱计测量的结果是第二次脱出气的 ^4He 峰高仅为第一次脱出气 ^4He 峰高的 1.5~1.9%,即一次脱气率为 98% 以上。多个蒸馏水样的脱气方法是可靠的,效果较好。

表1 蒸馏水脱出气的测量数据表

样号	水量 (g)	氦浓度 ($\times 10^{-8} \text{cm}^3 \cdot \text{STP/g}$)	$^3\text{He}/^4\text{He}$	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$
1	116.9	4.61	1.382	0.280
2	98.5	4.34	1.373	0.285
3	100.1	4.43	1.367	0.273
4	105.9	4.32	1.366	0.277
5	101.7	4.42	1.378	0.279
6	102.5	4.45	1.371	0.283
平均值		4.36	1.373 ± 0.006	0.279 ± 0.007
蒸馏水相对空气的 $\delta^3\text{He}\%$			-0.8	

影响真空脱气效果的主要因素是二采样瓶阀门的真空密封性能和空瓶的真空度,其次是阀门活塞导管的流畅性和脱气过程中的平衡时间。所以,水采样瓶的加工质量是真空脱气重复性能的关键。

2.2 水中的氦浓度:空气中氦的丰度是 5.24×10^{-6} , 其 $^3\text{He}/^4\text{He} = R_a = (1.384 \pm 0.005) \times 10^{-6}$ [2]。以空气为标准样,由脱出气的 ^4He 峰高同定量的标样 ^4He 峰高相比,即可计算出水中氦的浓度。表2列出了由部分特定条件下水样计算的浓度数据。表2蒸馏水中氦浓度值是在 $8.72 \times 10^4 \text{Pa}$ 的大气压和 298K 水温的条件下脱气测量的,它比饱和水蒸气空气在 1 大气压时纯净水中氦的平衡值[3] $4.41 \times 10^{-8} \text{cm}^3 \cdot \text{STP/g}$ 低,其原因是当大气压低时,氦的分压强也低,故引起氦的浓度相应变低。

测定的某温泉水的氦浓度高达 $65.6 \times 10^{-8} \text{cm}^3 \cdot \text{STP/g}$, 是蒸馏水中氦浓度的 15 倍。该泉冒出气泡的氦丰度是空气的 30 倍,其同位素组成 $^3\text{He}/^4\text{He} = 3.0 \times 10^{-6}$, 这证明泉水中溶解的氦来源于地壳铀钍放射型氦。

西太平洋浅层不同深度海水的氦浓度有明显变化。洋面海水虽同大气接触,但因海水的“盐析”效应,其氦浓度较蒸馏水中的低。另外,洋面的气温、风浪等的变化都会导致洋面海水的氦浓度发生变化。从 50m 深往下,随深度的增加,海水的氦浓度随之减少,如图 5 所示。这说明西太平洋浅层海水中溶解的氦主要是来自空气氦。

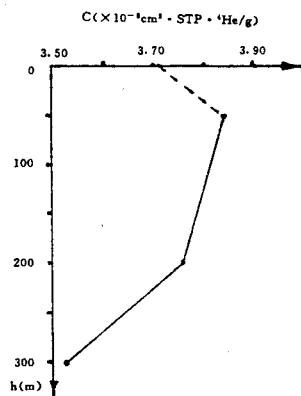


图5 西太平洋浅层海水中氦浓度
随水深变化的关系图

表 2 部分水样中氦的浓度

样 品	样品数 (个)	水 温 (°C)	水盐度 (‰)	水中 氦浓度 ($\times 10^{-8} \text{cm} \cdot \text{STP/g}$)
蒸馏水	6	26.0	0	4.36 ± 0.12
某温泉水	2	57.0	0	65.600 ± 0.20
西太平洋表面海水	10	29.1	34	3.71 ± 0.18
西太平洋 50m 深海水	7	28.9	34	3.84 ± 0.14
西太平洋 200m 深海水	10	17.6	34	3.76 ± 0.17
西太平洋 300m 深海水	8	13.2	34	3.53 ± 0.21

上述结果表明,水源所在地区环境的温度、湿度、氦的分压强及其来源的差别和水体自身的温度、盐度、运移历史的不同,都会造成水中氦的浓度与同位素组成的差异。

2.3 脱出气的净化效果:脱出气经图 4 的净化装置后,进入质谱计分析室的气体组分,其 98% 以上是 He 和 Ne, Ar 和 N_2 的丰度在 2% 以内^[1]。

2.4 测量的灵敏度和重复性:当质谱计处在一定工作状态下,控制进入质谱计内的标样氦量尽可能地同脱出气中的氦量相近。当标样约为 $2 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{STP} \cdot \text{He}$ 时,记录到的 ^3He 和 ^4He 谱峰如图 6 所示。可以看出, ^3He 同 $\text{HD} + \text{H}_3$ 峰被分开, ^3He 和 ^4He 的灵敏度约为 $4 \times 10^{-6} \text{A/Pa}$ 。

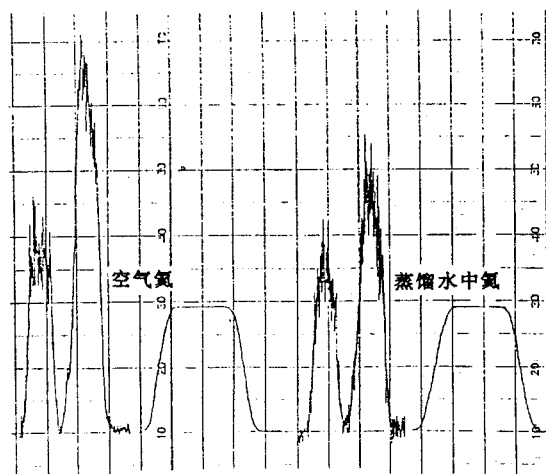


图 6 空气标样和蒸馏水中氦的谱图

的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 。根据这些数据对西太平洋浅层海水不同深度水层的氦同位素分布及 ^3He 过剩的研究成果已另文发表^[4,5]。

图 6 中空气的 ^3He 峰明显高于蒸馏水的 ^3He 峰,而二者的 ^4He 峰高约相等,这说明氦在蒸馏水中的溶解存在着同位素分馏效应。

表 1 蒸馏水的数据表明,其 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值的测量精度好于 0.6%, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 的测量精度为 2.5%。

采用公式 $\delta^3\text{He} = (R_s/R_a - 1) \times 100\%$ 计算,实验所用蒸馏水中的 $\delta^3\text{He} = -0.8\%$ 。

3 结语

应用本文所述实验技术,已成功地测量了一批西太平洋浅层海水样品的

参 考 文 献

- 1 孙明良. 分析测试通报, 1991, 10(5): 50

- 2 Ciarke W B *et al.* Int J Appl Radiat Isot, 1976, 27: 515
- 3 王先彬编著. 稀有气体同位素地球化学和宇宙化学, 科学出版社, 北京: 1989, 94
- 4 任建国等. 科学通报, 1992, 37(8): 734
- 5 任建国等. 中国科学(B), 1993, 23(7): 771

The Mass Spectrometric Measurement of Helium Isotope in Water

Sun Mingliang

(The State Key Laboratory of Gas--Geochemistry,
Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences,
Lanzhou 730000, China)

Received 1993-11-12

Abstract

This is a studying report about helium concentration in water and about the mass spectrometric analysis technology of helium isotopes. the special glass bottles were used to sample the water, and the rate of vacuum degassing is higher than 98%, the He and Ne purified out were measured in mass spectrometer. Taking the He of atmosphere as standard sample and using the method of mass spectrometric peak height ratio with ABA pattern, the concentration and isotopes of helium in the samples of distilled water, spring water, shallow layer sea water of West Pacific Ocean and so on were measured. This technology has been successfully applied to the reasearch about the distribution of helium isotopes in the shallow layer sea water of West Pacific Ocean.

Key Words: water, helium isotope, mass spectrmetric measurement