

同位素稀释质谱法测定 气体样品中微量氦氖氩

庄栽真 刘云怒 陈涵德 孟繁本 贾宝亭

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 成都, 610003)

介绍了同位素稀释质谱法(IDMS)定量分析地下气体样品中的微量氦氖氩。介绍了稀释剂配制、标定、稀释剂与待测样品混合和同位素比值测量技术并进行了实验结果的误差分析。结果表明:体积分数 φ_{He} 、 φ_{Ne} 、 φ_{Ar} 为 10^{-6} 、 10^{-5} 、 10^{-4} 时, 不确定度分别约为 $\pm 3\%$ 、 $\pm 2\%$ 、 $\pm 2\%$ 。

关键词 同位素稀释 质谱法 氦 氖 氩 地下气体样品

近年来,稀有气体质谱分析技术在空间科学、地球物理、地球化学、地质学、地震预报、探气探矿和国防科研等领域得到了广泛的应用。研究稀有气体比值,有助于了解地层的构造。例如,岩石中的铀、钍、钾所产生和积累的氦氖比值比空气的高得多,所以地下水一旦混入极少量的岩石圈气体,其氦氖比值会明显增大。因此,通过氦氖比值来检测岩石圈气体的混入是一种十分灵敏的方法。另外,研究稀有气体氦的两种同位素 ^3He 与 ^4He 比可获得重要的地球深部信息。因为,地幔中的 ^3He 浓度比地壳中的大近千倍,当地壳或海洋深处检测到有过量 ^3He ,往往可推断该区域地壳可能已出现断裂,这可用来预测地震或火山爆发。用质谱法测量氡衰变形成的微量 ^3He ,也是一种用于环境氡分析的新技术^[1,2]。分析天然气中的 ^3He 与 ^4He 比,可了解天然气成因^[3]。美国报道^[4,5],核爆气样中的氦分析可确定核爆炸威力。同位素稀释质谱法(IDMS)是一种绝对测量技术,具有灵敏度高、准确度好等优点。本文主要介绍 IDMS 法用于地下气体样品微量氦氖氩组分的定量测定,讨论稀释剂配制与标定等技术问题。

1 实验部分

1.1 仪器与样品提取装置

MM 3000型稀有气体同位素质谱计,英国 VG 公司生产;电子轰击离子源;偏转半径为 30cm 的分析器磁铁;法拉第筒和倍增器接收器。

为进行微量稀有气体样品的静态分析,控制进样量和提取样品,在 MM3000型质谱计的

* 中国工程物理研究院国防科技预研基金资助项目

收稿日期:1994-01-09 收到修改稿日期:1994-05-03

进样口安装一台样品提取装置,示于图1。由本实验室自行设计、加工的提取装置,是一台全金属超高真空提取系统,其性能完全满足分析测试要求。

1.2 分析步骤

1.2.1 同位素稀释剂的选择

地下气体样品中的氦、氖、氩同位素组成接近天然组分。根据同位素稀释法原则,应选择天然组分中丰度最低的同位素作稀释剂(见表1),如 ^3He 、 ^{21}Ne 、 ^{38}Ar 。 ^3He 可以在生产氙过程中收集,来源不太

困难,但 ^{21}Ne 、 ^{38}Ar 主要靠浓集法获得,价格昂贵。故选用 ^{22}Ne 、 ^{36}Ar 作稀释剂。并要求其同位素丰度越高越好,一般要求在99%以上,氦稀释剂选用兰州核燃料厂生产的高纯度 ^3He ,其标称纯度和同位素丰度高于99%。氖稀释剂选用上海化工研究院生产的 ^{22}Ne ,其标称纯度和同位素丰度均高于99%。氩稀释剂选用德国克罗里公司生产的 ^{36}Ar ,其标称纯度和同位素丰度高于99%。采用北京氧气厂生产的高纯氮气(纯度为99.999%)将上述稀释剂配制到设定的浓度。稀释剂同位素丰度在MM3000型质谱计上进行测量,结果列入表2。

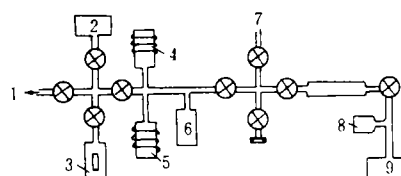


图1 稀有气体提取装置

1——质谱计;2——钛离子泵;3——Zr-Al吸附泵;
4——海绵钛;5——Cu/CuO;6——活性炭;
7——样品入口;8——皮氏计;9——机械泵。

表1 空气中氦、氖、氩的组成

气体种类	体积分数 φ	同 位 素 丰 度 / %		
氦	5.24×10^{-6}	^3He : 0.00014	^4He : ~100	
氖	1.818×10^{-5}	^{20}Ne : 90.92	^{21}Ne : 0.26	^{22}Ne : 8.82
氩	9.34×10^{-3}	^{36}Ar : 0.337	^{38}Ar : 0.063	^{40}Ar : 99.600

表2 稀释剂同位素丰度

名 称	同 位 素 丰 度 / %		
氦	^3He : 99.92	^4He : 0.08	
氖	^{22}Ne : 99.79	^{20}Ne : 0.198	^{21}Ne : 0.012
氩	^{36}Ar : 99.54	^{40}Ar : 0.15	^{38}Ar : 0.31

1.2.2 稀释剂配制

稀释剂用容积法直接配制,配制好的稀释剂浓度: φ_{He} 为 1.210×10^{-4} 、 φ_{Ne} 为 2.787×10^{-3} 、 φ_{Ar} 为 5.570×10^{-2} 。为了验证容积法配制稀释剂浓度的可靠性,我们用同位素稀释质谱法,以干燥空气中的氦氖氩浓度为标准,对稀释剂浓度进行反标定。上述两种方法给出的浓度值列入表3。因为选用稀释剂的纯度标称值不十分准确,最后选定以反标法的数据作为实际使用值。

表3 容积法与反标法测得的稀释剂浓度值(体积分数 φ)

稀释剂名称	氦	氖	氩
容积法	1.239×10^{-4}	2.837×10^{-3}	5.632×10^{-2}
反标法	1.210×10^{-4}	2.787×10^{-3}	5.570×10^{-2}
容积法/反标法	1.024	1.018	1.011

1.2.3 同位素稀释质谱法公式简介 本工作使用的同位素稀释法公式如下:

$$\varphi_b = \frac{V_a}{V_b} \cdot \varphi_a \cdot \frac{c_a - c_c}{c_c - c_b} \quad (1)$$

式中: φ_b 为待测气样(b)中氦(或氖或氩)浓度(体积分数); V_a 为稀释剂(a)在标准状态下的体积, ml; V_b 为流洗所用的样品在标准状态下的体积, ml; φ_a 为稀释剂氦(或氖或氩)的浓度(体积分数); c_a, c_b, c_c 为 ^3He (或 ^{22}Ne 或 ^{36}Ar) 在相应稀释剂、待测气样和两者混合气样中的含量, %。

1.2.4 稀释剂与待测样品的混合 稀释剂与待测样品混合用的玻璃真空系统示于图2。将配制好的稀释剂预先充入体积已知的取样管中, 记下压力和温度读数, 换算成标准状态下体积 V_a 。将待测样品充入样品瓶 M 中。将真空系统抽至 1.3Pa 后, 关闭阀门, 使系统与抽气部分隔离, 让瓶 M 内的样品将取样管内的稀释剂流洗入体积已知并预先抽成真空(1.3Pa)的另一样品瓶 N 内, 记下压力和温度读数, 换算成标准状态下体积 V'_b , 则实际所用的待测样品的体积为 $V_b = V'_b - V_a$ 。最后, 使瓶 N 内的待测气样与稀释剂达到混合均匀。

1.2.5 测量 在 MM3000 型质谱计上分别测量待测气样和上述配制好的混合样品的氦(或氖或氩)同位素比值, 由比值计算氦(或氖或氩)同位素的含量, 即 c_b 和 c_c , 代入式(1)即可计算出待测样品内氦(或氖或氩)的浓度。

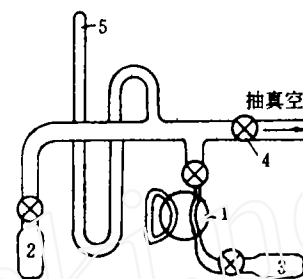


图2 稀释剂加入示意图

1——取样管, 2——样品瓶 M;
3——样品瓶 N; 4——阀门;
5——泵压力计。

2 结果和讨论

2.1 测量结果分析

近几年来, 应用本方法测量了取自地下几百米深处的特殊气体样品。该类气体样品的主要组分按浓度(体积分数 φ)大小排列, 依次为二氧化碳、一氧化碳、氢、氮和氧, 其微量稀有气体组分按浓度大小排列, 依次为氦、氖、氩。对应的浓度(体积分数 φ)分别在 $10^{-1} - 10^{-3}$ 、 $10^{-5} - 10^{-3}$ 、 $10^{-6} - 10^{-3}$ 。该类样品的初始压强接近常压。表4列出了用本方法测得的一组于1992年取自我国新疆某地下近千米深处的气体样品中氦氖氩的浓度值。7个待测样品中氦氖浓度比值的平均值为 0.136 ± 0.001 , 这说明在 10^{-6} 和 10^{-5} 的氦氖浓度下, IDMS 方法可以达到很高的精度和准确度。

为进一步验证本方法的准确性, 用化学方法配制的标准氦样品进行测量。以所配制的氦浓度值作为标准值(表5)。其余组分: 氢为 6%—25%, 二氧化碳为 10%—30%, 氮为 65% 左右。由所列数据可知, 5个样品的测量值与标准值在标准误差 $\pm 1.3\%$ 内符合。

表4 某地下深处气体样品中的氦氖氩浓度

组 号	5	7	9	16	10	8	12
$\varphi_{\text{He}}/10^{-6}$	23.50	9.255	9.713	7.053	5.599	12.60	6.584
$\varphi_{\text{Ne}}/10^{-5}$	17.28	6.880	7.257	5.172	4.117	9.181	4.750
$\varphi_{\text{Ar}}/10^{-4}$	31.42	2.079	1.574	1.049	1.001	6.985	1.863
$\varphi_{\text{He}}/\varphi_{\text{Ne}}$	0.136	0.135	0.134	0.136	0.136	0.137	0.139

表5 氦标准样的测定浓度与标准浓度比较

样号	1	2	3	4	5
标准值 $\varphi_s / 10^{-6}$	8.542	4.969	3.047	4.974	2.921
测量值 $\varphi_m / 10^{-6}$	8.460	4.949	3.006	5.030	2.905
$\sigma / \%$	-1.0	-0.4	-1.3	1.1	-0.5

注: $\sigma = \frac{\varphi_m - \varphi_s}{\varphi_s} \times 100\%$

2.2 误差分析

式(1)的误差传递公式如下:

$$(\delta\varphi)^2 = (\delta V_a)^2 + (\delta V_b)^2 + (\delta\varphi_s)^2 + \left(\frac{c_a}{c_a - c_c}\right)^2 \cdot (\delta c_a)^2 + \left[\frac{c_c(c_b - c_a)}{(c_c - c_b)(c_a - c_c)}\right]^2 \cdot (\delta c_c)^2 + \left(\frac{c_b}{c_c - c_b}\right)^2 \cdot (\delta c_b)^2 \quad (2)$$

根据各原始测量值的不确定度即可计算氦浓度的总不确定度:

$$\delta V_a = \delta V'_b \approx 1\% \quad \text{则 } \delta V_b \approx 1.4\%$$

$$\delta\varphi_s \approx 2\%$$

$$\delta c_a = \delta c_b = \delta c_c \approx 1\%, \text{ 其中 } {}^3\text{He} \text{ 的 } \delta c_b \approx 2\%$$

稀释剂 ${}^3\text{He}$ 的 $c_a = 99.92\%$, 样品 $\varphi_s = 1.4 \times 10^{-6}$ (天然氦), 混合样品 c_c 列入表6。由表6看出, IDMS法对氦浓度的不确定度约为 $\pm 3\%$ 。用同样方法可以计算出 φ_{Ne} 为 10^{-5} 和 φ_{Ar} 为 10^{-4} 时的不确定度约为 $\pm 2\%$ 。

表6 误差计算

样品号		1	2	3	4	5
c_c^3		0.06127	0.08935	0.1461	0.09502	0.1565
误差 系数 传递	c_a 项	1.07	1.10	1.17	1.11	1.19
	c_c 项	1.07	1.10	1.17	1.11	1.19
	c_b 项($\times 10^{-5}$)	2.29	1.57	0.958	1.47	0.895
	总误差/%	3.04	3.06	3.11	3.06	3.13

2.3 制样的关键技术

制样的关键技术在于: 一要使稀释剂全部加入到待测样品中去。为此, 要求图2流洗装置中待测样品的体积 V_b 约为稀释剂体积的 V_a 的近百倍; 二要保证稀释剂与待测样品混合均匀; 三要准确标定取样管和样品瓶体积, 准确记录每一步骤的温度和压力。

2.4 干扰离子峰的消除

氦的同位素是 ${}^3\text{He}$ 和 ${}^4\text{He}$, 对 ${}^3\text{He}^+$ 的干扰离子是 HD^+ 和 H_3^+ 。所以, 测量氦时必须除去样品中的氢组分, 使干扰离子降到最低水平。氖的同位素为 ${}^{20}\text{Ne}$ 、 ${}^{21}\text{Ne}$ 和 ${}^{22}\text{Ne}$, 其干扰因素是迭加到 ${}^{20}\text{Ne}$ (${}^{20}\text{Ne}^+$)峰位上的 ${}^{40}\text{Ar}^{2+}$ 离子峰。为此, 必须提高系统的密封性, 并用空气标准检验, 使 ${}^{40}\text{Ar}^{2+}$ 降低到可忽略程度。氩的同位素为 ${}^{36}\text{Ar}$ 、 ${}^{38}\text{Ar}$ 和 ${}^{40}\text{Ar}$, 对 ${}^{36}\text{Ar}$ 的干扰离子是 ${}^{35}\text{Cl}^-$, 对 ${}^{38}\text{Ar}$ 的干扰离子是 ${}^{37}\text{Cl}^-$, 所以应尽量避免用含氯的酸清洗质谱计电极零件。

2.5 装置的密封性与空白本底

MM3000 型质谱计对微量氦氖氩分析是工作于静态,要求系统有较高的密封性,MM3000 型质谱计能维持 1×10^{-7} Pa 的动态真空和 5×10^{-7} Pa 的静态真空。通常以 ^{40}Ar 峰的上升速率“ L ”来指示系统的密封性。该仪器出厂时,厂家给出的“ L ”值 $< 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{min}$ (STP, ^{40}Ar)。目前,实测得的“ L ”值约为 $6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{min}$ (STP, ^{40}Ar),稍高于出厂指标。通常只要“ L ”值 $< 5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{min}$ (STP, ^{40}Ar),可认为仪器的密封性是正常的。

为使测量的离子流峰高真实,还必须检测来自提取系统和质谱计的空白本底。在 5×10^{-7} Pa 的静态真空下,测得的氦氖氩空白本底约为样品的万分之几,达到可忽略的程度。

3 结 论

本工作采用 IDMS 分析方法测量了在以二氧化碳、一氧化碳、氢、氮和氧等为主要组分的样品中的微量氦、氖、氩。本方法对 ρ_{He} 、 ρ_{Ne} 、 ρ_{Ar} 为 10^{-6} 、 10^{-5} 、 10^{-4} 时的不确定度分别约为 $\pm 3\%$ 、 $\pm 2\%$ 、 $\pm 2\%$ 。实验结果表明,IDMS 方法适合于实际气样中微量氦氖氩的测定。

参 考 文 献

- 1 Clarke WB, Jenkins WJ, Top Z. Determination of Tritium by Mass Spectrometric Measurement of ^3He . *Int J Appl Radiat Isot*, 1976, 27: 515.
- 2 Halverson JE, Herzog LF. A Static $^3\text{He}/^4\text{He}$ Gas Mass Spectrometer for Low Level Tritium Concentration Measurements. DP-MS-80-105, 1981.
- 3 Davidson TA, Emerson DE. Method and Apparatus for Direct Determination of Helium-3 in Natural Gas and Helium. PB90-222456, 1990.
- 4 Anon. Test Diagnostics Through Gas Analysis. UCRL-52000-80-8, 1980.
- 5 Anon. Measuring Radiogenic Helium-4. UCRL-52000-84-7, 1984.
- 6 雅润夫烈夫 KII. 简明物理技术手册. 黄镜权, 尤烈之译. 第一版. 北京: 中国工业出版社, 1960, 370.

DETERMINATION OF TRACE He, Ne AND Ar IN GAS SAMPLES BY IDMS

ZHUANG ZAIZHEN LIU YUNNU CHEN HANDE MENG FANBEN JIA BAOTING

(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Chengdu, 610003*)

ABSTRACT

A technique of quantitative analysis of trace He, Ne and Ar in underground gas samples by isotope dilution mass spectrometry (IDMS) is presented. The procedures of diluent preparation and calibration, diluent mixing with unknown sample and the isotope ratio measurement are described and the experimental uncertainties are discussed. The results show that the uncertainties for He, Ne and Ar are about $\pm 3\%$, $\pm 2\%$ and $\pm 2\%$, respectively in correspondence with concentrations of 10^{-6} , 10^{-5} and 10^{-4} .

Key words Isotope dilution mass spectrometry He Ne Ar Underground gas samples